

**CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE PHOTORESIST COMPOSITION
AND PATTERN FORMING METHOD USING SAME**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) JP10171122
Veröffentlichungsdatum : 1998-06-26
Erfinder : MAEDA KATSUMI;; IWASA SHIGEYUKI;; NAKANO KAICHIRO;;
HASEGAWA ETSUO
Anmelder : NEC CORP
Originalnummer : ☐ JP10171122
Anmeldenummer : JP19960335603 19961216
Prioritätsnummer :
Klassifikation IPK : G03F7/039; G03F7/30; H01L21/027
Klassifikation EK :
Korrespondierende
Patentschriften JP2943740B2

Zusammenfassung

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical amplification type photoresist compsn. maintaining transparency, dry etching resistance and adhesion to a substrate and excellent in resolution and solubility to a developer and to provide a pattern forming method using the photoresist compsn.

SOLUTION: This photoresist compsn. contains at least a resin having acid- decomposable groups which are decomposed by the action of an acid and increase the solubility of the resin to an aq. alkali soln. and a photo-acid generating agent which generates the acid by exposure. The acid-decomposable groups are represented by the formula, wherein R<1> is 6-10C divalent hydrocarbon having cyclic hydrocarbon and R<2> is H, 1-4C alkyl or acyl.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

JAPANESE

[JP,10-171122,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-171122

(43)Date of publication of application : 26.06.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/30

H01L 21/027

(21)Application number : 08-335603

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 16.12.1996

(72)Inventor : MAEDA KATSUMI

IWASA SHIGEYUKI

NAKANO KAICHIRO

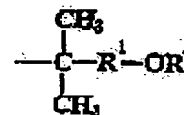
HASEGAWA ETSUO

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE PHOTORESIST COMPOSITION AND
PATTERN FORMING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical amplification type photoresist compsn. maintaining transparency, dry etching resistance and adhesion to a substrate and excellent in resolution and solubility to a developer and to provide a pattern forming method using the photoresist compsn.

SOLUTION: This photoresist compsn. contains at least a resin having acid- decomposable groups which are decomposed by the action of an acid and increase the solubility of the resin to an aq. alkali soln. and a photo-acid generating agent which generates the acid by exposure. The acid- decomposable groups are represented by the formula, wherein R1 is 6-10C divalent hydrocarbon having cyclic hydrocarbon and R2 is H, 1-4C alkyl or acyl.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2943740

[Date of registration] 25.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(

(

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

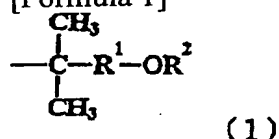
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemistry amplification type photoresist constituent characterized by expressing with the following general formula (1) the acidolysis nature machine disassembled by operation of the acid in the aforementioned resin structure in the chemistry amplification type photoresist constituent containing the resin with which an acidolysis nature machine decomposes by operation of an acid at least, and the solubility to alkali solution increases, and the photo-oxide generating agent which generates an acid by exposure.

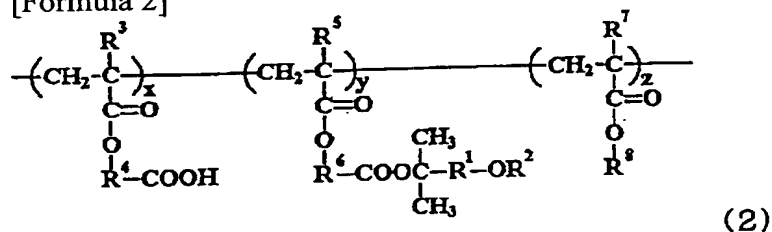
[Formula 1]



(In an upper formula, the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 6-10 in which R¹ has a cyclic-hydrocarbon machine, and R² express a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, or an acyl group.)

[Claim 2] The chemistry amplification type photoresist constituent according to claim 1 whose aforementioned resinous principle is the resin expressed with the following general formula (2).

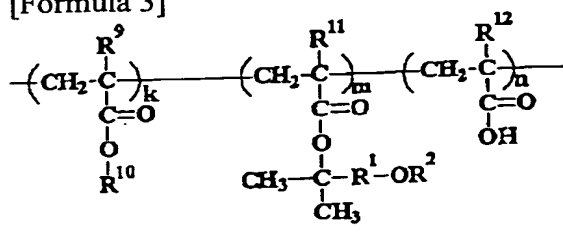
[Formula 2]



(In an upper formula, R³, R⁵, and R⁷ express a hydrogen atom or a methyl group, and the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 7-13 in which R⁴ and R⁶ have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine, and R⁸ express a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10.) In 0-1y, 0.1-1z express [x+y+z=1 and x] 0-0.9. Moreover, the weight average molecular weight of a polymer is 1000-500000.

[Claim 3] The chemistry amplification type photoresist constituent according to claim 1 whose aforementioned resinous principle is the resin expressed with the following general formula (3).

[Formula 3]



(In an upper formula, R9, and R11 and R12 express a hydrogen atom or a methyl group, and R10 expresses the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of carbon numbers 7-10.) In 0.1-1m, 0.1-1n express [k+m+n=1 and k] 0-0.9. Moreover, the weight average molecular weight of a polymer is 1000-500000.

[Claim 4] It is [the claim 1 which carries out 0.2-30 weight section content of the 70 - 98.8 weight section and the photo-oxide generating agent for a resinous principle, or] a chemistry amplification type photoresist constituent given in any 1 term among 3.

[Claim 5] The pattern formation method characterized by applying a photoresist constituent given in any 1 term on a processed substrate a claim 1 or among 4, exposing with light with a wavelength of 180nm - 220nm after prebaking, developing negatives after performing BEKU subsequently, and forming a resist pattern.

[Claim 6] The pattern formation method according to claim 5 that exposure light is ArF excimer laser light.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the chemistry amplification type photoresist constituent and the pattern formation method which are used for micro processing in semiconductor device manufacture.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of the various electron device manufactures which need micro processing of the half micro order represented by the semiconductor device, much more high density of a device and the demand of high integration are increasing. Therefore, the demand to the photo lithography technology for detailed pattern formation is still severer. As one of the meanses which attains detailed-ization of a pattern, short wavelength-ization of the exposure light used in the case of the pattern formation of a resist is known. For example, i line (wavelength = 365nm) of a high pressure mercury vapor lamp has been used for manufacture of DRAM (dynamic random access memory) of the degree of integration to 64M bit as the light source. It changes to i line and the use as the exposure light source of the KrF excimer laser (wavelength = 248nm) of short wavelength is positively considered more by the mass-production process of 256 M bit (processing size is 0.25 micrometers or less) DRAM now. However, the light source of short wavelength is needed more for manufacture of DRAM with the degree of integration beyond 1G bit which needs still more detailed processing technology (a processing size is 0.18 micrometers or less). Use of the photo lithography especially using the ArF excimer laser (193nm) is considered recently [Donald C. HOFFA et al., Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), nine volumes (No. 3), and 387 pages - 397 pages (1996)]. For this reason, development of the resist corresponding to the photo lithography using ArF light is desired. this resist for ArF exposure having the short life of the gas which is the raw material of laser oscillation, and laser equipment itself are expensive -- etc. -- it is necessary to fill improvement in the cost performance of laser from ** For this reason, in addition to the high definition corresponding to detailed-izing of a processing size, the demand to high-sensitivity-izing is high. The resist which the chemistry amplification type resist which used the photo-oxide generating agent which is a sensitization agent as the method of high-sensitivity-izing of a resist is known well, for example, becomes JP,2-27660,A from the combination of triphenylsulfonium hexa FUROOROASENATO poly (p-tert-butoxycarbonyloxy-alpha methyl styrene) as a typical example is indicated. The chemistry amplification type resist is widely used for the resist for KrF excimer lasers now [for example, HIROSHI Ito, C. GURANTO Wilson, 242 American chemical SOSAI atisine POJUMU series, and 11 pages - 23 pages (1984)]. The feature of a chemistry amplification type resist is that the proton acid which is a component and which was generated by optical irradiation from the photo-oxide generating agent starts a resist resin etc. and an acid catalyzed reaction by heat-treatment after exposure. Thus, photoreaction efficiency (reaction per one photon) has attained fast high sensitivity-ization compared with less than one conventional resist. Now, most resists developed are chemistry amplification types, and adoption of a chemistry multiplication mechanism is indispensable to development of the high sensitivity material corresponding to short-wavelength-izing of the exposure light source.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the case of the lithography using the short wavelength light 220nm or less represented by the ArF excimer laser, the new property cannot be satisfied [with the conventional material] of a property, i.e., the high transparency and etching resistance 220nm or less over exposure light, is needed for the resinous principle of the chemistry amplification type photoresist for forming a detailed pattern. In the conventional lithography using g line (438nm), i line (365nm), and a KrF excimer laser (248nm), the resin which has a ring in structural units, such as a novolak resin or poly (p-vinyl phenol), is used, and the resinous principle of a photoresist constituent has maintained the etching resistance of a resin by the dry etching resistance of this ring. However, the resin which has a ring has a very strong optical absorption to light with a wavelength of 220nm or less. Therefore, since a great portion of exposure light is absorbed on a resist front face and exposure light does not penetrate to a substrate, detailed resist pattern formation is not made. For this reason, a resin is conventionally inapplicable to the photo lithography using short wavelength light 220nm or less as it is. Therefore, it has etching resistance, excluding a ring and is anxious for a transparent resin material to the wavelength of 220nm or less. ArF excimer laser light (193nm) -- receiving -- transparency -- having -- in addition -- and as a high molecular compound with dry etching resistance Copolymer [Takechi et al. with the adamantyl methacrylate unit which is an alicycle group macromolecule, Journal OBU photopolymer -, - science -, and - technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), Copolymer [R. with five volumes (No. 3), and 439 pages - 446 pages (1992) and an isobornyl methacrylate unit D. allen (R. D.Allen), Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), Eight volumes (No. 4), 623 pages - 636 pages (1995), and nine volumes (No. 3), 465page-474page(1996)], or copolymer [Shida et al. with a menthyl methacrylate unit, Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), nine volumes (No. 3), 457page-464page(1996)], etc. are proposed. And in such a resin, an operation of the acid generated by exposure decomposes and the methacrylate ester which has an acidolysis nature machine (protective group) like t-butyl or a tetrahydropyranyl group is used as a comonomer which may discover the dissolution-rate difference over the developer in exposure order. And dissolution contrast becomes large and the formation of a detailed pattern of it is attained, so that the dissolution-rate difference over the developer of the exposure section and the unexposed section is large.

[0004] However, lysis inhibition ability is low (the dissolution-rate difference in exposure order is), and, as for t-butyl and the tetrahydropyranyl group which are used for the former acidolysis nature machine, the adhesion to a substrate has a low fault.

[0005] For this reason, in the chemistry amplification type photoresist constituent used for the lithography using light 220nm or less, the transparency over light 220nm or less is high, and it is anxious for a new photoresist material which has a protective group with the large solubility difference before and behind exposure, and improved highly [etching resistance].

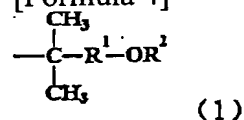
[0006] this invention was made in view of the above-mentioned situation, maintains transparency, dry etching resistance, and substrate adhesion in exposure light 220nm or less and the chemistry amplification type photoresist constituent especially used for the lithography using 180nm or more exposure light 220nm or less, and aims at offering the chemistry amplification type photoresist constituent which was further excellent in the solubility over resolution and a developer.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The aforementioned purpose is attained by the following meanses.

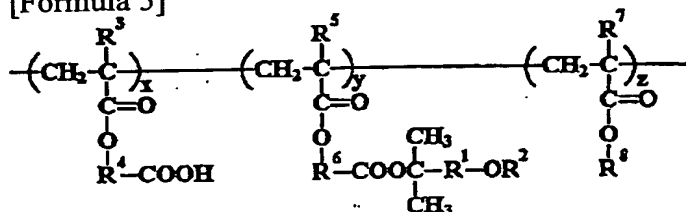
[0008] That is, this invention is a chemistry amplification type photoresist constituent characterized by expressing with the following general formula (1) the acidolysis nature machine disassembled by operation of the acid in the aforementioned resin structure in the chemistry amplification type photoresist constituent containing the resin with which an acidolysis nature machine decomposes by operation of an acid at least, and the solubility to alkali solution increases, and the photo-oxide generating agent which generates an acid by exposure. [0009]

[Formula 4]



(-- in an upper formula, the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 6-10 in which R1 has a cyclic-hydrocarbon machine, and R2 express a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, or an acyl group It is the resin which proposes) and by which the aforementioned resinous principle is expressed with the following general formula (2), [0010]

[Formula 5]

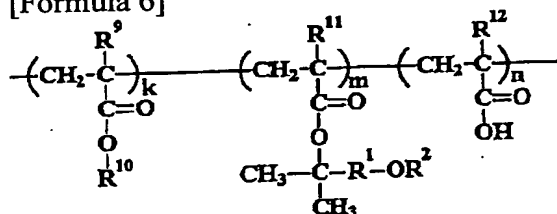


(2)

(In an upper formula, R3, R5, and R7 express a hydrogen atom or a methyl group, and the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 7-13 in which R4 and R6 have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine, and R8 express a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10.) In 0-1y, 0.1-1z express [x+y+z=1 and x] 0-0.9, and the weight average molecular weight of a polymer is 1000-500000.

The aforementioned resinous principle is the resin expressed with the following general formula (3), [0011]

[Formula 6]



(3)

(In an upper formula, R9, and R11 and R12 express a hydrogen atom or a methyl group, and R10 expresses the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of carbon numbers 7-10.) In 0.1-1m, 0.1-1n express [k+m+n=1 and k] 0-0.9. Moreover, the weight average molecular weight of a polymer is 1000-500000.

It includes carrying out 0.2-30 weight section content of the 70 - 98.8 weight section and the photo-oxide generating agent for the aforementioned resinous principle.

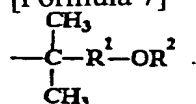
[0012] Moreover, this invention applies the aforementioned photoresist constituent on a processed substrate, exposes it with light with a wavelength of 189nm - 220nm after prebaking, after it subsequently performs BEKU, it is developed, it proposes the pattern formation method characterized by forming a resist pattern, and includes that the aforementioned exposure light is ArF excimer laser light.

[0013]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. The resin by which the acidolysis nature machine disassembled by operation of an acid is expressed with the following general formula (1) is used for the chemistry amplification type photoresist constituent of this invention.

[0014]

[Formula 7]



(1)

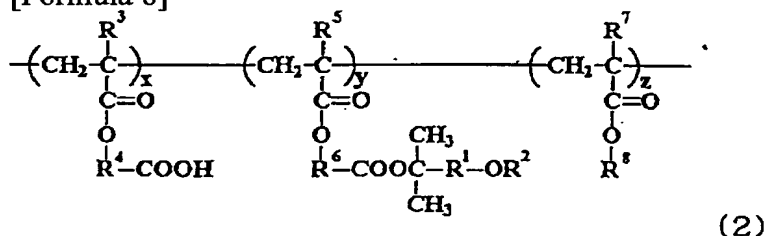
It sets at an upper ceremony and is R1. Although it is the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 6-10 which have a cyclic-hydrocarbon machine, specifically, a cyclohexane diyl machine, a methylcyclohexane diyl machine, the 1-isopropyl-4-methylcyclohexane -4, 7-diyl machine, a norbornane diyl machine, etc. are mentioned.

[0015] R2 Although it is a hydrogen atom and the alkyl group of carbon numbers 1-4, specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, a tert-butyl, etc. are mentioned. Or an acetyl group, a propionyl machine, a butyryl machine, etc. are mentioned to an acyl group concrete target.

[0016] Although the resin expressed with a general formula (2) or a general formula (3) is mentioned as a concrete example of the resin which has the acidolysis nature machine shown by the general formula (1), it is not limited only to these.

[0017]

[Formula 8]

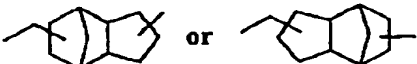
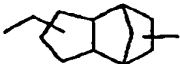

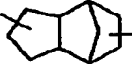


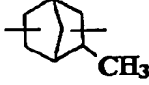
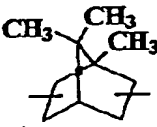

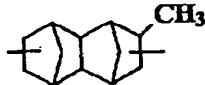


It sets at an upper ceremony and is R3, R5, and R7. A hydrogen atom or a methyl group is expressed. Moreover, R4 and R6 Although the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 7-13 which have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine is expressed, specifically Tricyclo [5. as shown in Table 1 2.1.02, 6] desyl methylene group, tricyclo [-- 5.2.1.02 and 6] -- a Deccan diyl machine and an adamantane diyl machine -- a norbornane diyl machine, a methyl norbornane diyl machine, an ISOBORUNANJIRU machine, and tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10] -- a dodecane diyl machine and methyl tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10], although a dodecane diyl machine etc. is mentioned It is not limited only to these.

[0018] R8 although a hydrogen atom and the carbon hydrogen machine of carbon numbers 1-10 are expressed -- concrete -- a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, t-butyl, a cyclohexyl machine, a dimethyl cyclohexyl machine, and tricyclo [-- 5.2.1.02 and 6] -- although a deca nil machine, an adamantyl machine, a norbornyl group, an isobornyl machine, etc. are mentioned, it is not limited only to these In 0-1y, 0.1-1z express [x+y+z=1 and x] 0-0.9. Moreover, the weight average molecular weight of a polymer is 1000-500000.

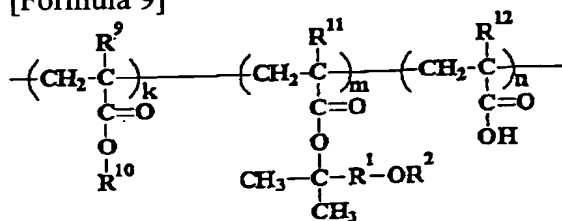
[0019]

[Table 1]

R ⁴ , R ⁶	基の化学構造
トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシルメチレン	 or 
トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デカンジイル	 or 
アダマンタンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
メチルノルボルナンジイル基	
イソボルナンジイル基	
テトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル基	
メチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル基	

[0020]

[Formula 9]



(3)

In an upper formula, R⁹, and R¹¹ and R¹² express a hydrogen atom or a methyl group. R¹⁰ [moreover,] -- the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of carbon numbers 7-10 -- concrete -- tricyclo [-- 5. -- although 2.1.02, 6] decyl group, an adamantyl machine, a norbornyl group, an isobornyl machine, etc. are mentioned, it is not limited only to these In 0.1-1m, 0.1-1n express

[$k+m+n=1$ and k] 0-0.9. Moreover, the weight average molecular weight of a polymer is 1000-500000.

[0021] 400nm or less of photo-oxide generating agents which are the component of the photopolymer constituent of this invention is the photo-oxide generating agent which generates an acid by irradiation of the light of the range of 180nm - 220nm preferably -- desirable -- in addition -- and mixture with the high molecular compound in this invention shown previously etc. may fully dissolve in an organic solvent, and by the producing-film methods, such as a spin coat, as long as a uniform application film can be formed, what photo-oxide generating agent is sufficient as the solution. Moreover, even if independent, you may mix and use two or more sorts.

[0022] As an example of an usable photo-oxide generating agent, for example 43 journal OBU JI organic chemistry (Journal of the Organic Chemistry), No. 15, J.V. Crivello's and others (J. V. Crivello) triphenylsulfonium salt derivative indicated by 3055 pages - 3058 pages (1978), and other onium salts (for example, sulfonium salt --) represented by it Compounds, such as an iodonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, and an ammonium salt 2 and 6-dinitro benzyl ester [O. Nalamasu et al. (O. Nalamasu), SPIE proceeding, 1262 volumes, 32page(1990)], There is sulfo SAKUSHIN imide indicated in the 1, 2, and 3-TORI (methane sulfonyloxy) benzene [Takumi Ueno et al., proceeding OBU and PME'89, Kodansha, and 413-424 page (1990)] common 5-No. 134416 public presentation patent official report.

[0023] In the photoresist constituent of this invention, although it is used even when a photo-oxide generating agent is independent, you may mix and use two or more sorts. all the constituent 100 weight sections in which the content of a photo-oxide generating agent contains itself -- receiving -- usually -- 0.2 - 30 weight section -- it is 1 - 15 weight section preferably. The sensitivity of this invention falls [this content] remarkably under in the 0.5 weight section, and formation of a pattern is difficult. Moreover, if 30 weight sections are exceeded, formation of a uniform application film will become difficult and problems, such as becoming easy to generate a residue (scum), will arise after development further. moreover, all the constituent 100 weight sections in which the content of a high molecular compound contains itself -- receiving -- usually -- the 70 - 99.8 weight section -- it is 85 - 99 weight section preferably. As long as a thing desirable as a solvent used in this invention is the organic solvent in which the component which consists of a high molecular compound and a photo-oxide generating agent can fully dissolve, and the solution can form a uniform application film by methods, such as the spin coat method, what solvent is sufficient as it. Moreover, even if independent, you may mix and use two or more sorts. Specifically n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, Propylene-glycol monoethyl ether acetate, a methyl lactate, An ethyl lactate, acetic-acid 2-methoxy butyl, acetic-acid 2-ethoxy ethyl, a pyruvic-acid methyl, Pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, N-methyl-2-pyrrolidinone, a cyclohexanone, a cyclopentanone, A cyclohexanol, a methyl ethyl ketone, 1, 4-dioxane, an ethylene glycol monomethyl ether, Although ethylene-glycol-monomethyl-ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether, an ethylene glycol monochrome isopropyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene-glycol wood ether, etc. are mentioned. Of course, it is not limited only to these.

[0024] Moreover, although the "fundamental" constituents of the photoresist constituent of this invention are the above-mentioned photo-oxide generating agent, a resin, and a solvent, they may add other components, such as a lysis inhibition agent, a surfactant, coloring matter, a stabilizer, an application nature improvement agent, and a color, if needed.

[0025] The resin which has the acidolysis nature machine of this invention as an example shows was excellent in the lysis inhibition ability to an alkaline-water solution, and checked that substrate adhesion was also good. When the photoresist constituent containing the resin which furthermore has the acidolysis nature machine of invention was used, it checked that the detailed pattern of the shape of a good rectangle was formed by high sensitivity in the resolving experiment which made the ArF excimer laser exposure light, for example.

[0026] That is, the photoresist constituent in this invention can use far ultraviolet rays 220nm or less as a photoresist for detailed pattern formation in the lithography made into exposure light.

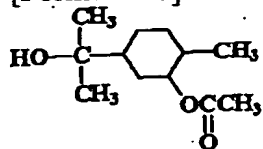
[0027]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not

restricted at all by these examples.

(Synthetic example 1) 2-acetoxy-p-menthonaphtene-8-oar. [0028]

[Formula 10]



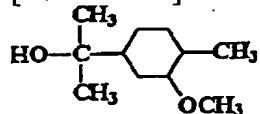
20ml of sulfuric acids is added to 100ml round bottom flask 40%, and it cools at 0 degree C. DihydroKARUBE all (Aldrici Chemical Company, Inc.. (U. S.A) part number 21842-1) 10g is added there, and it is made to react for 2 hours. Then, filled 100ml of iced water with mixture, it was made to neutralize by the sodium hydroxide, and 9g of 2 and 8-dihydroxy-p-menthonaphtenes was obtained by rinsing the white sedimentation which deposited a ** exception. Next, 2 and 8-dihydroxy-p-menthonaphtene 50g is dissolved in pyridine 76ml, and it cools at 0 degree C. And 38ml of acetic anhydrides is dropped and it is made to react at a room temperature further for 17 hours. 400ml of iced water was filled with mixture, and the organic layer was extracted by ether 300ml, and was washed in order of 0.5-N hydrochloric acid, saturation brine, 3% sodium-hydrogencarbonate solution, and saturation brine. It is an ether layer MgSO4 It dries and the ether is distilled off. 43.4g of specified substance was obtained by furthermore carrying out vacuum distillation (boiling point : 108-109 degree C/0.5mmHg).

[0029] IR(cm-1): 3450 (nuOH), 2880, 2920, 2980 (nuCH), 1720 (nuC=O), 1250 (nuC-O)

(Synthetic example 2)

2-methoxy-p-menthonaphtene-8-oar. [0030]

[Formula 11]



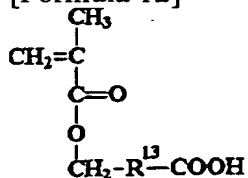
Acetic-acid alpha-TERUPINERU 20g and dryness THF50ml are added to 200ml 4 mouth flask, and it cools at 0 degree C. After carrying out argon substitution of the atmosphere, 55ml of 1M borane-THF complex salt THF solutions is dropped. It stirs at a room temperature after 1-hour stirring by 0 degree C for further 1 hour. It cools at 0 degree C after that, 8ml of water is dropped, and 18ml of 3MNaOH solution and 30%H2 O2 12ml are dropped at a pan below 20 degrees C. After stirring at a room temperature after that for 1.5 hours, a water layer is saturated with NaCl and it dilutes with ether 100ml. Saturation brine and water wash an ether layer and it is MgSO4. 20g of 2-hydroxy-8-acetoxy-p-menthonaphtenes was obtained by distilling off dryness and the ether. Next, 2-hydroxy-8-acetoxy-p-menthonaphtene 17g and 45ml of methyl iodides are dissolved in acetonitrile 60ml, 23.3g of silver oxides is added there, and it is made to flow back for 13 hours. 4.5g of 2-methoxy-8-acetoxy-p-menthonaphtenes was obtained by carrying out sedimentation a ** exception after radiationnal cooling, and carrying out column separation of the residue. Next, the 2-methoxy-8-acetoxy-p-menthonaphtene 4.5 is dissolved in ethanol 20ml 95%, 1.95g of potassium hydroxides is added there, and it is made to flow back for 1.5 hours. It dilutes with 150ml of water after radiationnal cooling, and extracts by ether 100ml. 2.75g of specified substance was obtained by saturation brine and water washing an ether layer and distilling off dryness and the ether by MgSO4.

[0031] IR(cm-1): 3450 (nuOH), 2880, 2920, 2980 (nuCH), 1098 (nuC-O-C)

(Synthetic example 3) Composition of the methacrylate ester (however, R13 tricyclo [5. 2.1. 02, 6]

Deccan -4, 8-diyl machine) of the following structure. [0032]

[Formula 12]



a calcium chloride dry pipe, an isobaric dropping funnel, and 4 mouth flask for 500ml with a thermometer -- tricyclo [5. 2.1.02, 6] Deccan -4, and 8-dimethanol (Aldrici Chemical Company and Inc. (U. S.A)) After considering as the uniform solution after stirring which taught part number B4.590-950g (0.25 mols), dryness pyridine 25.76g (0.25 mols), and dryness tetrahydrofuran 300ml, it cooled in the iced water bath. It is chlorination methacryloyl (slowly from [Tokyo Formation the solution which dissolved 26.53g (0.25 mols) in dryness tetrahydrofuran 100ml] a dropping funnel dropping under.), stirring this solution violently with a Teflon bar. Stirring, it is during an iced water bath and was made to react at a room temperature succeedingly after a dropping end for 10 hours for 1 hour. After [according to **] and filtrate were collected for sedimentation, and the solvent was distilled off under reduced pressure. This solution was washed after dissolving a residue in 500ml of methylene chlorides in order of 0.5-N hydrochloric acid, saturation brine, 3% sodium-hydrogencarbonate water, and saturation brine. A methylene-chloride layer is filtered after dehydration processing with magnesium sulfate. carrying out separation refining of the residue which removed the solvent and was obtained using the evaporator with a silica gel column -- tricyclo [of a viscous liquid -- 5. 2.1.02, 6] Deccan -4, and 29.6g of 8-dimethanol monochrome methacrylate were obtained (44% of yield) Next, JIKUROMU acid pyridinium 24.9g (66.2mmol) and 40ml of N.N-dimethylformamide were taught to the calcium chloride dry pipe, the isobaric dropping funnel, and 4 mouth flask for 100ml with a thermometer. Tricyclo [5. after considering as the uniform solution after stirring The solution which dissolved 2.1.02, 6] Deccan -4, and 8-dimethanol monochrome methacrylate 5g (18.9mmol) in 10ml of N.N-dimethylformamide was dropped. It was made to react at a room temperature after a dropping end for 10 hours. The reaction solution was diluted with 500ml of water, and the organic layer was extracted by diethylether (150mlx3). The ether layer was filtered after dehydration processing with magnesium sulfate. 2.12g of specified substance was obtained by carrying out separation refining of the residue which removed the solvent and was obtained using the evaporator with a silica gel column (a viscous liquid, 40% of yield).

[0033] IR measured Shimadzu IR-470 type and 1 H-NMR using the Bruker AMX-400 type analysis apparatus.

[0034] Elemental-analysis value (% of the weight)

C: 69.4(69.0)

H: 8.3(8.0)

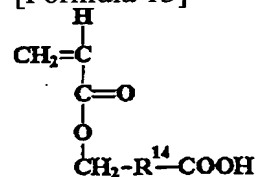
However, the numeric value in a parenthesis expresses the calculated value of C₁₆H₂₂O₄ (MW=278.3474).

[0035] IR(cm⁻¹): 2400-3350 (nuOH), 2950 (nuCH), 1696 (nuC=O), 1626 (nuC=C), 1166 (nuC-O)

1 H-NMR(CDCl₃, internal-standard matter:tetramethylsilane) ppm: 0.95-2.74 (m, 14H), 1.95 (s, 3H), 3.88-4.17 (m, 2H), 5.55 (d, J= 1.5Hz, 1H), 6.1 (s, 1H), 9.58-10.8 (br s, 1H)

(Synthetic example 4) Composition of the acrylate ester (however, R14 tricyclo [5. 2.1. 02, 6] Deccan -4, 8-diyl machine) of the following structure. [0036]

[Formula 13]



Like the synthetic example 1, it replaced with chlorination methacryloyl and compounded using the chlorination acryloyl (a viscous liquid, 20% of yield).

[0037] Elemental-analysis value (% of the weight)

C: 68.6(68.2)

H: 8.0(7.6)

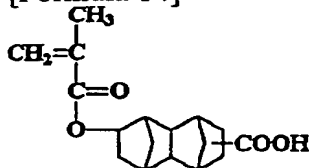
However, the numeric value in a parenthesis expresses the calculated value of C₁₅H₂₀O₄ (MW=264.3206).

[0038] IR(cm⁻¹): 2400-3350 (nuOH), 2950 (nuCH), 1700 (nuC=O), 1630 (nuC=C), 1168 (nuC-O)

¹ H-NMR(CDCl₃, internal-standard matter:tetramethylsilane) ppm: 0.95-2.74 (m, 14H), 3.88-4.17 (m, 2H), 5.6-6.4 (m, 3H), 9.58-10.8 (br s, 1H)

(Synthetic example 5) Methacrylate ester of the following structure. [0039]

[Formula 14]

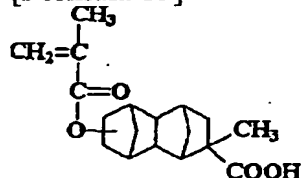


200ml4 ** mouth frass cohnii 8-t-BUCHITOKISHI carbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.1.7, 10]-3-dodecen 10g, and dryness THF25ml are added, and it cools at 0 degree C. After carrying out argon substitution of the atmosphere, 20ml of 1M borane-THF complex salt THF solutions is dropped. It stirs at a room temperature after 1-hour stirring by 0 degree C for further 1 hour. It cools at 0 degree C after that, 3ml of water is dropped, and 6.6ml of 3MNaOH solution and 30%H₂ O₂ 4.3ml are dropped at a pan below 20 degrees C. After stirring at a room temperature after that for 1.5 hours, a water layer is saturated with NaCl and it dilutes with ether 100ml. an ether layer -- saturation brine and water -- washing -- MgSO₄ distilling off dryness and the ether -- hydroxy-8-t-BUCHITOKISHI carbonyl tetracyclo [-- 4. -- 4. -- 0.12, 5.1.7, and 10] dodecane 10g were obtained (94% of yield) Next, hydroxy-8-t-BUCHITOKISHI carbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.1.7, and 10] dodecane 7.7g (0.0276 mols) and pyridine 2.19g (0.0276 mols) are dissolved in dryness THF40ml. What dissolved 289g (0.0276 mols) of methacrylic acid chlorides in THF10ml is dropped after cooling at 0 degree C. One evening is made to react at a room temperature further after 1-hour stirring. The pyridine hydrochloride which deposited is carried out a ** exception, filtrate is diluted with 100ml of methylene chlorides after concentration, and it washes 5% in order of hydrochloric-acid and 3%Na₂ CO₃ and saturation brine, and is MgSO₄. It dries. distilling off a methylene chloride and carrying out column separation (a hexane / vinegar ECHI =10/1) -- t-butoxy KARUBONIRUTE truck cyclo [-- 4. -- 4. -- 0.12, 5.1.7, and 4.5g of 10] dodecanyl methacrylate were obtained (47% of yield) Next, methacrylate 3g obtained by the above-mentioned method is dissolved in toluene 20ml. Ten drops of trifluoromethane sulfonic acids are added there, and it stirs at a room temperature for 5 hours. Saturation brine washes a toluene layer and it is 3%NaCO₃. It extracts. A water layer is made acid with a hydrochloric acid 5%, the saturation brine and water which extract an organic layer with the ether wash, and it is MgSO₄. Dryness. 1.68g of specified substance was obtained by carrying out column refining (a hexane / vinegar ECHI =1/1) (a viscous liquid, 67% of yield).

[0040] ¹ H-NMR(CDCl₃, internal-standard matter:tetramethylsilane) ppm: 1.1-1.9 (9H, m), 2.1-2.7 (6H, m), 4.98 (1H, s), 5.52 (1H, s), 6.05 (1H, s), 10.5-12.4 (1H and br.) s; IR (cm-1) 2800-3400 (nuOH), 3048, 2960 (nuCH), 1710, 1700 (nuC=O), 1632 (nuC=C), 1170 (nuC-O)

(Synthetic example 6) Methacrylate ester of the following structure. [0041]

[Formula 15]

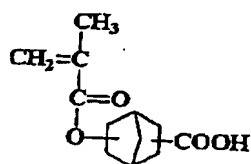


the synthetic example 5 -- the same -- however, 8-t-BUCHITOKISHI carbonyl tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen -- replacing with -- 8-methyl-8-t-BUCHITOKISHI carbonyl tetracyclo [-- 4. -- it compounded using 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen (a viscous liquid, 50% of yield)

[0042] IR (cm-1) 2800-3400 (nuOH), 3048, 2960 (nuCH), 1710, 1700 (nuC=O), 1632 (nuC=C), 1170 (nuC-O)

(Synthetic example 7) Methacrylate ester of the following structure. [0043]

[Formula 16]



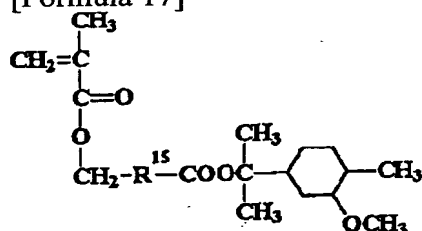
the synthetic example 5 -- the same -- however, 8-t-BUCHITOKISHI carbonyl tetracyclo [-- 4. -- it replaced with 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen, and compounded using norbornene carboxylic-acid t-butyl ester

[0044] IR (cm-1) 2400-3600 (nuOH), 2960, 2880 (nuCH), 1704 (nuC=O), 1628 (nuC=C), 1168 (nuC-O)

¹H-NMR(CDCl₃, internal-standard matter:tetramethylsilane) ppm: 5.53 (1H) 1.25-2.05 (6H), 1.92 (3H), 2.3-2.85 (3H), 4.69-4.74 (1H), 6.06 (1H)

(Synthetic example 8) Composition of the methacrylate ester (however, R15 tricyclo [5. 2.1. 02, 6] Deccan -4, 8-diyl machine) of the following structure. [0045]

[Formula 17]

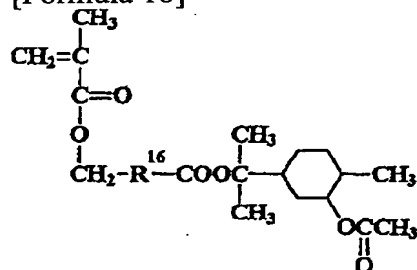


Vinyl monomer 4.11g and 12.4g of trifluoroacetic-acid anhydrides obtained in the synthetic example 3 are dissolved in toluene 10ml, and it cools at 0 degree C. Alcoholic 2.75g obtained in the synthetic example 2 is dropped there, and it is made to react for further 1 hour. Reaction mixture is diluted with ether 50ml, an ether layer is washed in order of sodium-hydroxide solution and water 5%, and it is MgSO₄. Dryness. 1.5g of specified substance was obtained by carrying out column refining (a viscous liquid, 20% of yield).

[0046] ¹H-NMR (CDCl₃.) Internal-standard matter : Tetramethylsilane ppm:0.98 (d, 3H), 1-2.6 (m, 22H), and 1.38- 1.45 (6H) and 1.95 (s, 3H) -- 3.9- 4.05 (m, 2H), 5.55 (s, 1H), and 6.1(s, 1H):IR (cm-1) 2820, 2872, 2952 (nuCH), 1720 (nuC=O), 1634 (nuC=C), and 1166 (nuC-O)

(Synthetic example 9) Composition of the methacrylate ester (however, R16 tricyclo [5. 2.1. 02, 6] Deccan -4, 8-diyl machine) of the following structure. [0047]

[Formula 18]

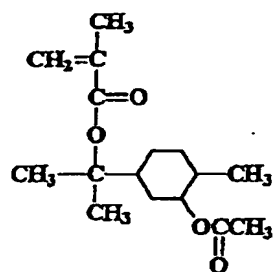


It compounded using the alcohol which replaced with the alcohol obtained in the synthetic example 2 like the synthetic example 8, and was obtained in the synthetic example 1 (a viscous liquid, 48% of yield).

[0048] ¹H-NMR (CDCl₃.) Internal-standard matter : Tetramethylsilane ppm:0.9 (d, 3H), 1-1.19 (m, 3H), 1.36-2.65 (m, 19H), 1.39-1.42 (6H), 1.95 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 3.89-4.02 (m, 2H), 4.4- 4.5 (m, 1H), 5.55 (s, 1H), and 6.1(s, 1H):IR (cm-1) 2880, 2950 (nuCH), 1720 (nuC=O), 1634 (nuC=C), and 1166 (nuC-O)

(Synthetic example 10) Methacrylate ester of the following structure. [0049]

[Formula 19]



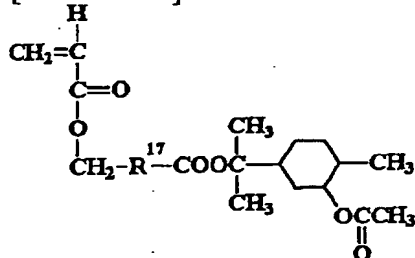
2-acetoxy-p-menthone-8-yl 16g and pyridine 6.5g obtained in the synthetic example 1 are dissolved in dryness THF 80ml, and it ice-cools. What dissolved 8.58g of methacrylic acid chlorides in Dryness THF is dropped there. It is made to react at a room temperature after that for 10 hours. The pyridine hydrochloride which deposited is carried out a ** exception, and filtrate is condensed. The residue was diluted with ether 100ml and this solution was washed in order of 0.5-N hydrochloric acid, saturation brine, 3% sodium-hydrogencarbonate water, and saturation brine. An ether layer is filtered after dehydration processing with magnesium sulfate. The solvent was removed using the evaporator and 10g of specified substance was obtained by refining a residue with a silica gel column (distillate solvent : a hexane / ethyl-acetate = 3/1) (a viscous liquid, 47% of yield).

[0050] IR 2880, 2950 (nuCH), 1722 (nuC=O), 1632 (nuC=C), and 1165 (nuC-O) (cm-1)

(Synthetic example 11) Acrylate ester of the following structure (however, R17 tricyclo [5. 2.1. 02, 6] Deccan -4, 8-diyl machine)

[0051]

[Formula 20]

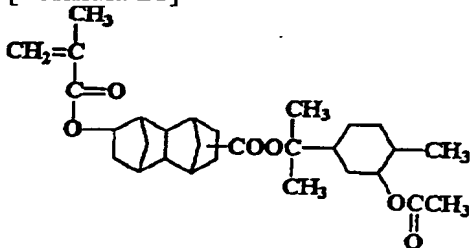


It compounded using the vinyl monomer which replaced with the vinyl monomer obtained in the synthetic example 3 like the synthetic example 9, and was obtained in the synthetic example 4 (a viscous liquid, 40% of yield).

[0052] IR 2880, 2952 (nuCH), 1718 (nuC=O), 1630 (nuC=C), and 1164 (nuC-O) (cm-1)

(Synthetic example 12) Methacrylate ester of the following structure. [0053]

[Formula 21]



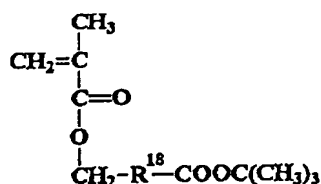
It compounded using the vinyl monomer which replaced with the vinyl monomer obtained in the synthetic example 3 like the synthetic example 9, and was obtained in the synthetic example 5 (a viscous liquid, 50% of yield).

[0054] IR 2880, 2952 (nuCH), 1718 (nuC=O), 1634 (nuC=C), 1242, and 1162 (nuC-O) (cm-1)

(Synthetic example 13) Methacrylate ester of the following structure (however, R18 tricyclo [5. 2.1. 02, 6] Deccan -4, 8-diyl machine)

[0055]

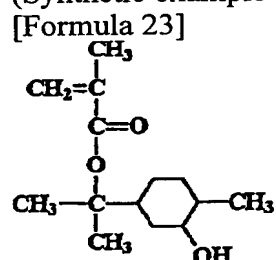
[Formula 22]



It replaced with the alcohol obtained in the synthetic example 2 like the synthetic example 8, and compounded using t-butyl alcohol (47% of yield).

[0056] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) internal-standard matter: --tetramethylsilane ppm"0.95-2.8 (m, 14H), 1.43 (s, 9H) and 1.95 (s, 3H), and 3.9- 4.07 (m, 2H), 5.55 (s, 1H), and 6.1(s, 1H):IR (cm-1) 2950, 2880 (nuCH), 1716 (nuC=O), 1630 (nuC-O), and 1152 (nuC-O)

(Synthetic example 14) Methacrylate ester of the following structure. [0057]



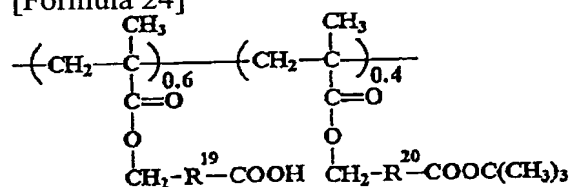
Methacrylate ester 5g obtained in the synthetic example 10 is dissolved in methanol 30ml 80%, and it is made to react at 40 degrees C for 1 hour in addition to [1.22g of potassium carbonate] there. Reaction mixture was diluted with ether 50ml, and was washed in order of saturation brine and water. An ether layer is filtered after dehydration processing with magnesium sulfate. The solvent was removed using the evaporator and 1g of specified substance was obtained by refining a residue with a silica gel column (distillate solvent : a hexane / ethyl-acetate = 1/1) (a viscous liquid, 23% of yield).

[0058] IR (cm-1) 3100-3600 (nuOH), 2870, 2948 (nuCH), 1715 (nuC=O), 1630 (nuC=C), 1166 (nuC-O)

(Synthetic example 15) The resin of the following structure (however, R19 and R20 tricyclo [5. 2.1. 02, 6] Deccan -4, 8-diyl machine)

[0059]

[Formula 24]

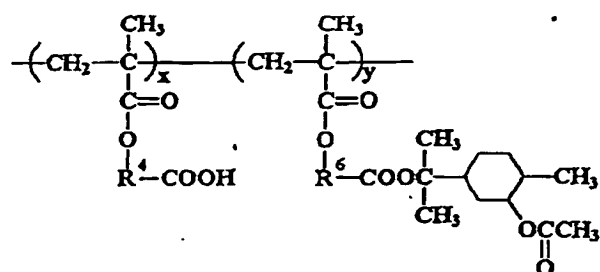


Vinyl monomer 8.88g obtained in the synthetic example 3 and vinyl monomer 7.11g obtained in the synthetic example 13 are dissolved in dryness tetrahydrofuran 100ml among 200ml eggplant flask which attached the reflux pipe with a calcium chloride pipe, azobisisobutironitoriru658mg (40mmol, 1-1) is added there, and it stirs at 60-65 degrees C. It cools radiationally 2 hours after, and ligroin 800ml is filled with reaction mixture, and precipitation which deposited is carried out a ** exception. 9.96g of specified substance was obtained by performing reprecipitation refining further once again (62% of yield).

[0060] Molecular weight: MW=29200, MW/MN=2.21 (polystyrene conversion)

(Example 1) Composition of the copolymer (setting to a general formula (2) R1 a methylcyclohexane diyl machine and R2 an acetyl group, R3, R 5 a methyl group, R4, R 6 tricyclo [5. 2.1. 02, 6] a desyl methylene group and z O) of the vinyl monomer obtained in the synthetic example 3, and the vinyl monomer obtained in the synthetic example 9. [0061]

[Formula 25]



Vinyl monomer 4.42g obtained in the synthetic example 3 and vinyl monomer 5.02g obtained in the synthetic example 9 are dissolved in dryness tetrahydrofuran 50ml among 100ml eggplant flask which attached the reflux pipe with a calcium chloride pipe, azobisisobutironitoriru410mg (50mmol, 1-1) is added there, and it stirs at 60-65 degrees C. It cools radiationally 2 hours after, and ligroin 500ml is filled with reaction mixture, and precipitation which deposited is carried out a ** exception. 4.7g of specified substance was obtained by performing reprecipitation refining further once again (50% of yield). Moreover, copolymerization ratio at this time It was 6:4 from the integration ratio of 1 H-NMR ($x=0.6$, $y=0.4$).

[0062] Molecular weight: MW=25400, MW/MN=2.15 (polystyrene conversion)

(Examples 2 and 3) The polymerization of the preparation ratio of the vinyl monomer obtained in the synthetic example 3 and the vinyl monomer obtained in the synthetic example 9 was replaced with and carried out like the example 1. The copolymerization ratio (x/y) of the obtained polymer and weight average molecular weight (MW) are shown in the following table 2. [0063]

[Table 2]

	仕込み比	x/y	重量平均分子量 (MW)
実施例 2	0. 2 / 0. 8	0. 21 / 0. 79	27000
実施例 3	0. 8 / 0. 2	0. 8 / 0. 2	28200

(Examples 4 and 5) The polymerization of the amount (concentration) of azobisisobutironitoriru was replaced with and carried out like the example 1. The copolymerization ratio (k/m) of a polymer and weight average molecular weight (MW) are shown in following Table 3.

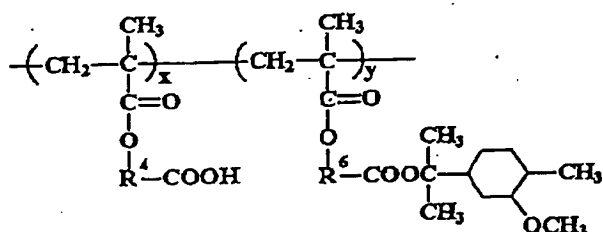
[0064]

[Table 3]

	A I B N 濃度	x/y	重量平均分子量 (MW)
実施例 4	10mmol \cdot l $^{-1}$	0. 59 / 0. 41	86000
実施例 5	90mmol \cdot l $^{-1}$	0. 6 / 0. 4	3500

(Example 6) Composition of the copolymer (setting to a general formula (2) R1 a methylcyclohexane diyl machine and R2 a methyl group, R3, R 5 a methyl group, R4, R 6 tricyclo [5. 2.1. 02, 6] a desyl methylene group and z O) of the vinyl monomer obtained in the synthetic example 3, and the vinyl monomer obtained in the synthetic example 8. [0065]

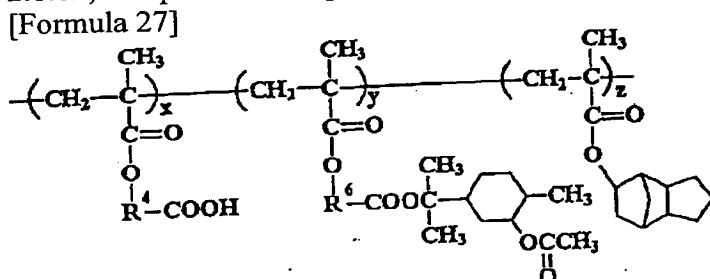
[Formula 26]



The polymerization was carried out using the vinyl monomer which replaced with the vinyl monomer obtained in the synthetic example 9 like the example 1, and was obtained in the synthetic example 8. The copolymerization ratio of the obtained polymer was 6:4 ($x=0.6$, $y=0.4$).

[0066] Molecular weight: MW=24600, MW/MN=2.32 (polystyrene conversion)

(Example 7) The vinyl monomer obtained in the synthetic example 3, the vinyl monomer obtained in the synthetic example 9, and tricyclo [5. 2.1.02, 3 yuan copolymer with 6] desyl methacrylate (setting to one set (2)) R1 A methylcyclohexane diyl machine and R2 An acetyl group, R3, R5, and R9 A methyl group, R4, and R6 Tricyclo [5. 2.1.02, 6] desyl methylene group, and R8 Tricyclo [5. 2.1.02, composition of 6] decyl group. [0067]

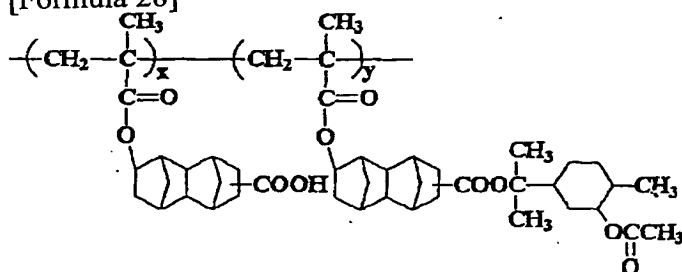


A reflux pipe with a calcium chloride pipe. Vinyl monomer 1.8g obtained in the synthetic example 3 among attached 100ml eggplant flask, vinyl monomer 1.84g obtained in the synthetic example 9, and tricyclo [5. 2.1.02 and 6] desyl methacrylate (Hitachi Chemical Co., Ltd. goods number FA- 513 M) 0.57g are dissolved in dryness tetrahydrofuran 26ml, azobisisobutironitoriru214mg (50mmol, 1-1) is added there, and it stirs at 60-65 degrees C. It cools radiationally 2 hours after, and ligroin 300ml is filled with reaction mixture, and precipitation which deposited is carried out a ** exception. 2.4g of specified substance was obtained by performing reprecipitation refining further once again (57% of yield). Moreover, copolymerization ratio at this time It was 5:3:2 from the integration ratio of 1 H-NMR ($x=0.5$, $y=0.3$, $z=0.2$).

[0068] Molecular weight: MW=23200, MW/MN=2.37 (polystyrene conversion)

(Example 8) Composition of the copolymer (12 setting to a general formula (2) R1 a methylcyclohexane diyl machine and R2 an acetyl group, R3, R 5 a methyl group, R4, R 6 tetracyclo [4. 4.0. five . 17, 10] a dodecane diyl machine and z O) of the vinyl monomer obtained in the synthetic example 5, and the vinyl monomer obtained in the synthetic example 12. [0069]

[Formula 28]



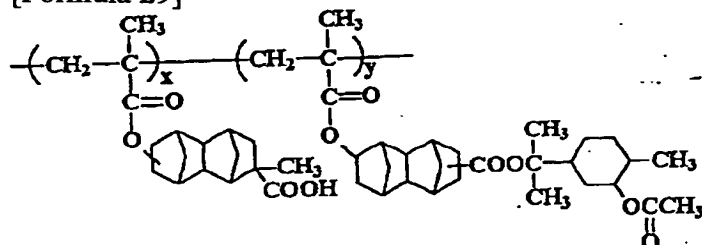
Vinyl monomer 4.3g obtained in the synthetic example 5 and vinyl monomer 4.8g obtained in the synthetic example 12 are dissolved in dryness tetrahydrofuran 50ml among 100ml eggplant flask which attached the reflux pipe with a calcium chloride pipe, azobisisobutironitoriru410mg

(50mmol, 1-1) is added there, and it stirs at 60-65 degrees C. It cools radiationally 2 hours after, and ligroin 500ml is filled with reaction mixture, and precipitation which deposited is carried out a ** exception. 4.19g of specified substance was obtained by performing reprecipitation refining further once again (46% of yield). Moreover, copolymerization ratio at this time It was 6:4 from the integration ratio of 1 H-NMR ($x = 0.6$, $y = 0.4$).

[0070] Molecular weight: MW=21200, MW/MN=2.27 (polystyrene conversion)

(Example 9) The copolymer of the vinyl monomer obtained in the synthetic example 6, and the vinyl monomer obtained in the synthetic example 12 (setting to a general formula (2)) R1 a methylcyclohexane diyl machine and R2 -- an acetyl group, R3, and R5 A methyl group and R4 methyl tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10] -- a dodecane diyl machine and R6 tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10] -- a dodecane diyl machine and z -- composition of O [0071]

[Formula 29]

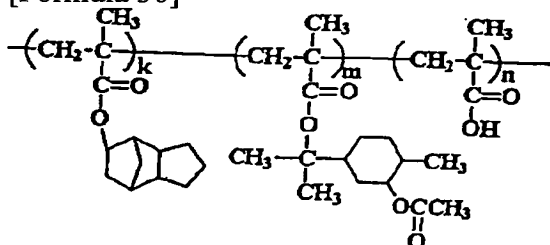


The polymerization was carried out using the vinyl monomer which replaced with the vinyl monomer obtained in the synthetic example 5 like the example 8, and was obtained in the synthetic example 6. The copolymerization ratio of the obtained polymer was 6:4 ($x = 0.6$, $y = 0.4$).

[0072] Molecular weight: MW=22600, MW/MN=2.3 (polystyrene conversion)

(Example 10) Composition of the copolymer (it sets to a general formula (3) and, for an acetyl group, R9, and R11 and R12, a methyl group and R13 are [R1 / a methylcyclohexane diyl machine and R2] a tricyclo decyl group) of tricyclo desyl methacrylate, the vinyl monomer obtained in the synthetic example 10, and a methacrylic acid. [0073]

[Formula 30]

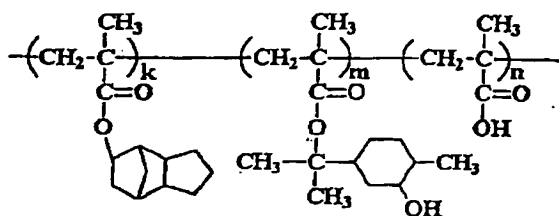


The inside of 100ml eggplant flask which attached the reflux pipe with a calcium chloride pipe, and tricyclo [5. 2.1.02, 6] desyl methacrylate (Hitachi Chemical Co., Ltd. goods number FA- 513 M) 5g, vinyl monomer 3.85g obtained in the synthetic example 10, and 0.78g of methacrylic acids are dissolved in dryness tetrahydrofuran 50ml, wAIBN410mg (50mmol, 1-1) is added there, and it stirs at 60-65 degrees C. It cools radiationally 2 hours after, and ligroin 500ml is filled with reaction mixture, and precipitation which deposited is carried out a ** exception. 5.2g of specified substance was obtained by performing reprecipitation refining further once again (54% of yield). Moreover, copolymerization ratio at this time It was 5:3:2 from the integration ratio of 1 H-NMR ($k = 0.6$, $m = 0.5$, $n = 0.2$).

[0074] Molecular weight: MW=23400, MW/MN=2.16 (polystyrene conversion)

(Example 11) Composition of the copolymer (it sets to a general formula (3) and, for a hydrogen atom, R9, and R11 and R12, a methyl group and R10 are [R1 / a methylcyclohexane diyl machine and R2] a tricyclo decyl group) of tricyclo desyl methacrylate, the vinyl monomer obtained in the synthetic example 14, and a methacrylic acid. [0075]

[Formula 31]



The polymerization was carried out using the vinyl monomer which replaced with the vinyl monomer obtained in the synthetic example 10 like the example 10, and was obtained in the synthetic example 14. The copolymerization ratio of the obtained polymer was 5:3:2 ($k=0.6$, $m=0.5$, $n=0.2$).

[0076] Molecular weight: $MW=21600$, $MW/MN=2.25$ (polystyrene conversion)

(Example 12) 2g of resins obtained in the example 1 was dissolved in diethylene-glycol wood-ether 10g, and it filtered using the 0.2 more-micrometer Teflon filter. Next, on the 3 inch silicon substrate, the spin coat application was carried out, for 90 degrees C and 60 seconds, baking was performed on the hot plate and the thin film of 0.7 micrometers of thickness was formed. The dissolution rate to 2.38% tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution of the obtained film was measured. The result is shown in Table 4. Similarly, it measured also about the resin obtained in the example 6. In addition, the result of the resin obtained in the synthetic example 15 as an example of comparison is also shown.

[0077]

[Table 4]

	溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{sec}$)
実施例 1	2.10×10^{-3}
実施例 6	3.68×10^{-3}
合成例 15	4.32×10^{-3}

Compared with the resin which has t-butyl for which the resin which has the acidolysis nature machine of this invention has been used conventionally from the above-mentioned result, as for the dissolution rate, it was late that the rate of the unit which has an acidolysis nature machine was also the same ($y=0.4$), and having the outstanding lysis inhibition ability was shown.

(Example 13) 2g of resins obtained in the example 1 was dissolved in diethylene-glycol wood-ether 10g, and it filtered using the 0.2 more-micrometer Teflon filter. Next, on the 3 inch silicon substrate, the spin coat application was carried out, for 90 degrees C and 60 seconds, baking was performed on the hot plate and the thin film of 0.7 micrometers of thickness was formed. The DEM451 reactive-ion-etching (RIE) equipment made from Japanese ** Anelva is used for the obtained film, and it is CF₄. The etch rate to gas was measured (etching condition-power=100W, pressure=5Pa, quantity-of-gas-flow=30sccm). The result is shown in Table 5. Similarly, the etch rate was measured also about the resin obtained in the example 8 and the example 10. In addition, the result of the poly (methyl methacrylate) application film which are poly (vinyl phenol) currently used as an example of comparison as a base resin of a novolak resist (PFI [by Sumitomo Chemical Co., Ltd.]-15A) and a KrF resist and the resin which does not have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine in the molecular structure is also shown. In addition, the etch rate was standardized to the novolak resist.

[0078]

[Table 5]

	エッチング速度 (相対比)
実施例 1	1. 2
実施例 8	1. 1
実施例 10	1. 3
ポリ (メチルメタクリレート)	1. 9
ポリ (ビニルフェノール)	1. 2
ノボラックレジスト (PFI-15A)	1

The resin used by this invention from the above-mentioned result is CF4. The etch rate to gas was slow and excelling in dry etching resistance was shown.

(Example 14) The resist which consists of the following composition was prepared.

[0079] (a) resin (example 1): -- 2g (b) photo-oxide generating agent (triphenylsulfonium triflate): -- 0.02g(c) propylene-glycol-monomethyl-ether acetate: -- the 10.5g above-mentioned mixture was filtered using the 0.2-micrometer Teflon filter, and the resist was prepared The spin coat application of the above-mentioned resist was carried out on the 3 inch quartz substrate, and the thin film of 1 micrometer of thickness was formed. [90 degrees C] [for 1 minute] [on the hot plate] The wavelength dependency of the permeability of the obtained film was measured using the spectrophotometer for ultraviolet and visible region. 193. The permeability in 4 nm is shown in Table 6. Similarly, it measured also about the resin obtained in the example 8 and the example 10.

[0080]

[Table 6]

	透過率 (%/μm)
実施例 1 の樹脂を含有するレジスト	5 6
実施例 8 の樹脂を含有するレジスト	5 7
実施例 10 の樹脂を含有するレジスト	6 0

From the above-mentioned result, the photoresist constituent of this invention checked that transparency sufficient as a monolayer resist was shown.

(Example 15) The wafer which formed membranes on Si substrate at 0.5-micrometer ** was put into the stuck type exposure experimental aircraft enough purged with nitrogen using the resist shown in the example 14. The mask which drew the pattern with chromium on the quartz board was stuck on the resist film, and ArF excimer laser light was irradiated through the mask. After that, for 90 degrees C and 60 seconds, and development by dip coating was performed for 60 seconds in TMAH solution 23 degrees C of 1.19% of solution temperature, and pure water rinse processing was immediately performed for 60 seconds continuously, respectively. [on the hot plate] Consequently, dissolution removal only of the exposure portion of a resist film was carried out at the developer, and the pattern of a positive type was obtained. Consequently, dissolution removal only of the exposure portion of a resist film was carried out at the developer, and the pattern of a positive type was

obtained. Moreover, although the pattern resolved with the scanning electron microscope (SEM, the Hitachi make, SE-4100) was observed, phenomena, such as pattern peeling, were not seen. The result of sensitivity and resolution is shown in Table 7.

[0081]

[Table 7]

	解像度 ($\mu\text{mL/S}$)	感度 (mJ/cm^2)
実施例 1 の樹脂を含有するレジスト	0. 2 0	5
実施例 8 の樹脂を含有するレジスト	0. 1 8	8
実施例 10 の樹脂を含有するレジスト	0. 2 0	6

The above result showed that the photoresist constituent of this invention had the outstanding resolving property. Moreover, since there were no phenomena, such as pattern peeling, the thing excellent also in substrate adhesion to be has been checked.

[0082]

[Effect of the Invention] The chemistry amplification type photoresist constituent containing the resin which has the acidolysis nature machine of this invention is the the best for the photoresist which has high transparency to a far-ultraviolet field 220nm or less, is excellent in lysis inhibition ability and etching resistance, and makes exposure light far ultraviolet rays, especially an ArF excimer laser so that clearly from having explained above. Detailed pattern formation required for semiconductor device manufacture by furthermore using the photoresist constituent of this invention is possible.

[Translation done.]

012001195

WPI Acc No: 1998-418105/199836

XRAM Acc No: C98-126137

XRPX Acc No: N98-325835

Chemical amplification photoresist composition - containing resin with acid decomposing group, and acid generator

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10171122	A	19980626	JP 96335603	A	19961216	199836 B
JP 2943740	B2	19990830	JP 96335603	A	19961216	199941

Priority Applications (No Type Date): JP 96335603 A 19961216

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10171122	A	16	G03F-007/039		
JP 2943740	B2	16	G03F-007/039		Previous Publ. patent JP 10171122

Abstract (Basic): JP 10171122 A

A chemical amplification photoresist compsn. contains: (a) a resin in which its acid decomposing gp. is decomposed by at least an acid action to increase its solubility to an alkaline aq. soln.; and (b) an acid generator generating an acid by exposure. The acid decomposing gp. is of formula: $(CH_3)CH_3CR_1OR_2$ (where, R_1 = a 6-10C divalent hydrocarbon gp. having a cyclic hydrocarbon gp.; and R_2 = a hydrogen atom, 1-4C alkyl gp., or acyl gp.). Also claimed is a process for the formation of a pattern comprising: (a) applying the photoresist compsn. on a substrate to be worked; (b) prebaking the photoresist compsn.; (c) exposing the photoresist compsn. by using light having a wavelength in the range of 180-220 nm; (d) baking the photoresist compsn.; and (e) developing the photoresist compsn.

USE - Used for fine patterning in producing a semiconductor element.

ADVANTAGE - The chemical amplification photoresist has high transparency with respect to the far ultraviolet ray region at 220 nm or less and superior solubility inhibition and resistance to etching. The chemical amplification photoresist is suitable for ArF excimer laser.

Dwg. 0/0

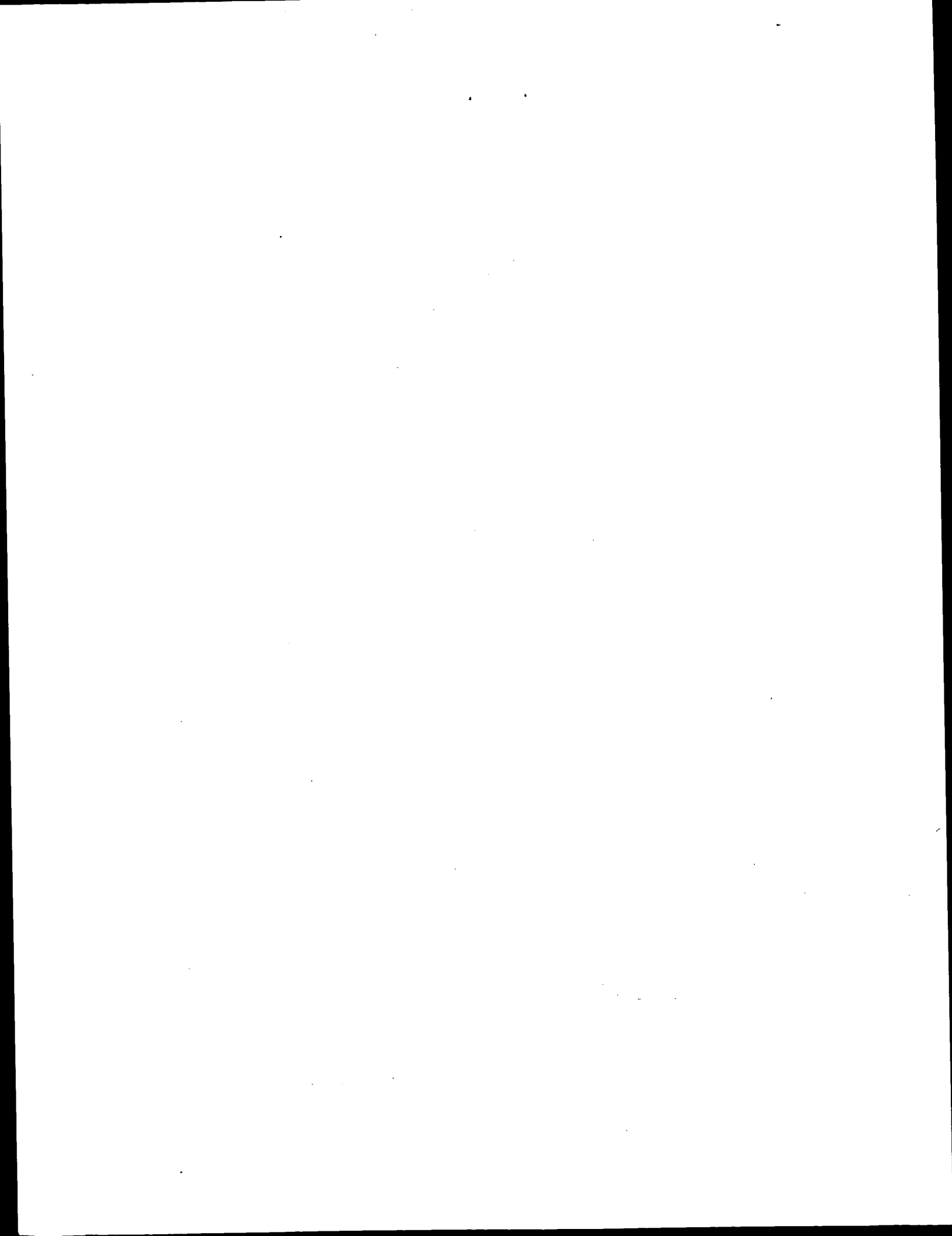
Title Terms: CHEMICAL; AMPLIFY; PHOTORESIST; COMPOSITION; CONTAIN; RESIN; ACID; DECOMPOSE; GROUP; ACID; GENERATOR

Derwent Class: A14; A89; G06; L03; P84; U11

International Patent Class (Main): G03F-007/039

International Patent Class (Additional): G03F-007/30; H01L-021/027

File Segment: CPI; EPI; EngPI



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-171122

(43)公開日 平成10年(1998)6月26日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/039

7/30

H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

G 0 3 F 7/039

7/30

H 0 1 L 21/30

6 0 1

5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21)出願番号

特願平8-335603

(22)出願日

平成8年(1996)12月16日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 前田 勝美

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 中野 嘉一郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

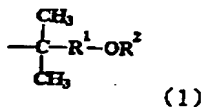
(54)【発明の名称】 化学増幅型フォトレジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

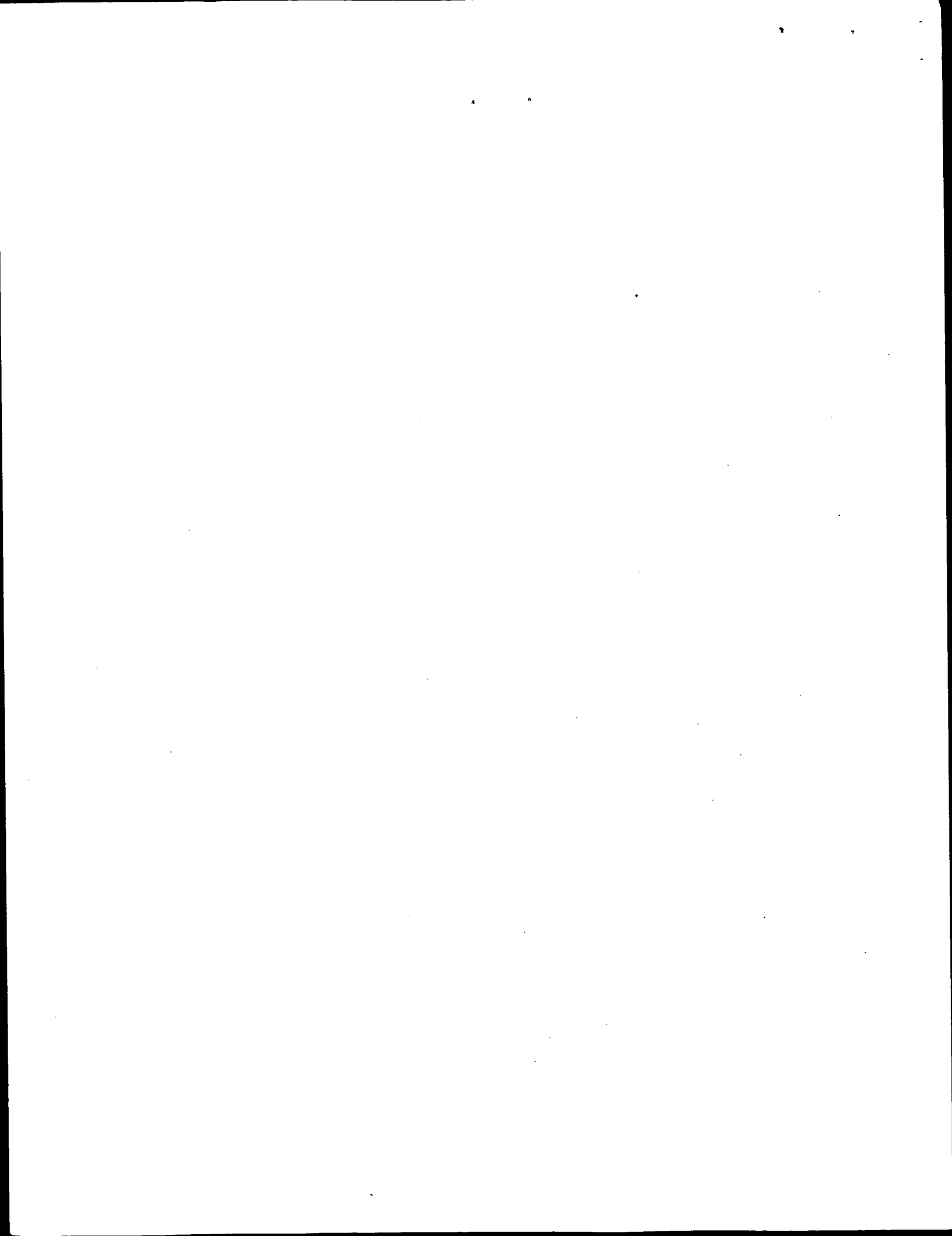
【課題】 透明性、ドライエッチング耐性、基板密着性を維持し、解像度および現像液に対する溶解性に優れた化学増幅型フォトレジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも酸の作用により酸分解性基が分解しアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する化学増幅型フォトレジスト組成物において、前記樹脂構造中の酸の作用により分解する酸分解性基が下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

【化1】



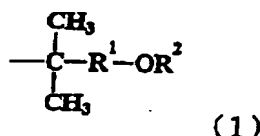
(上式において、R¹ は環式炭化水素基を有する炭素数6～10の2価の炭化水素基、R² は水素原子、炭素数1～4のアルキル基あるいはアシル基を表す。)



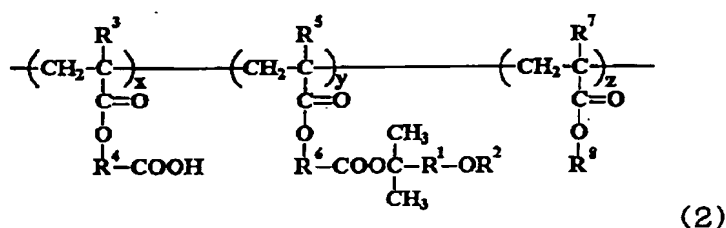
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも酸の作用により酸分解性基が分解しアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する化学増幅型フォトレジスト組成物において、前記樹脂構造中の酸の作用により分解する酸分解性基が下記一般式 (1) で表されることを特徴とする化学増幅型フォトレジスト組成物。

【化 1】



10

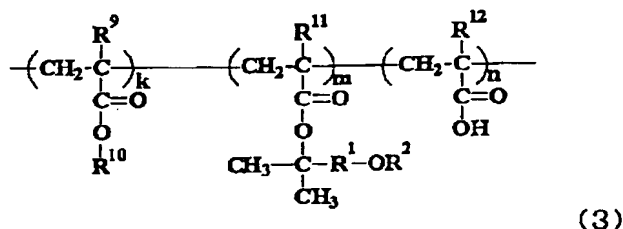


(上式において、 R^3 , R^5 , R^7 は、水素原子あるいはメチル基を表し、 R^4 , R^6 は有橋環式炭化水素基を有する炭素数 7~13 の 2 価の炭化水素基、 R^8 は水素原子あるいは炭素数 1~10 の炭化水素基を表す。 $x+y+z=1$ 、 x は 0~1、 y は 0.1~1、 z は 0~0.9 を表す。また、重合体の重量平均分子量は 100

0~500000 である。)

【請求項 3】 前記樹脂成分が下記一般式 (3) で表される樹脂である請求項 1 記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【化 3】



(上式において、 R^9 , R^{11} , R^{12} は、水素原子あるいはメチル基を表し、 R^{10} は炭素数 7~10 の有橋環式炭化水素基を表す。 $k+m+n=1$ 、 k は 0.1~1、 m は 0.1~1、 n は 0~0.9 を表す。また、重合体の重量平均分子量は 1000~500000 である。)

【請求項 4】 樹脂成分を 70~98.8 重量部、光酸 40 発生剤を 0.2~30 重量部含有する請求項 1 ないし 3 のうちいずれか 1 項に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のうちいずれか 1 項に記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布し、プリベーク後、180nm~220nm の波長の光で露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】 露光光が ArF エキシマレーザ光である請求項 5 記載のパターン形成方法。

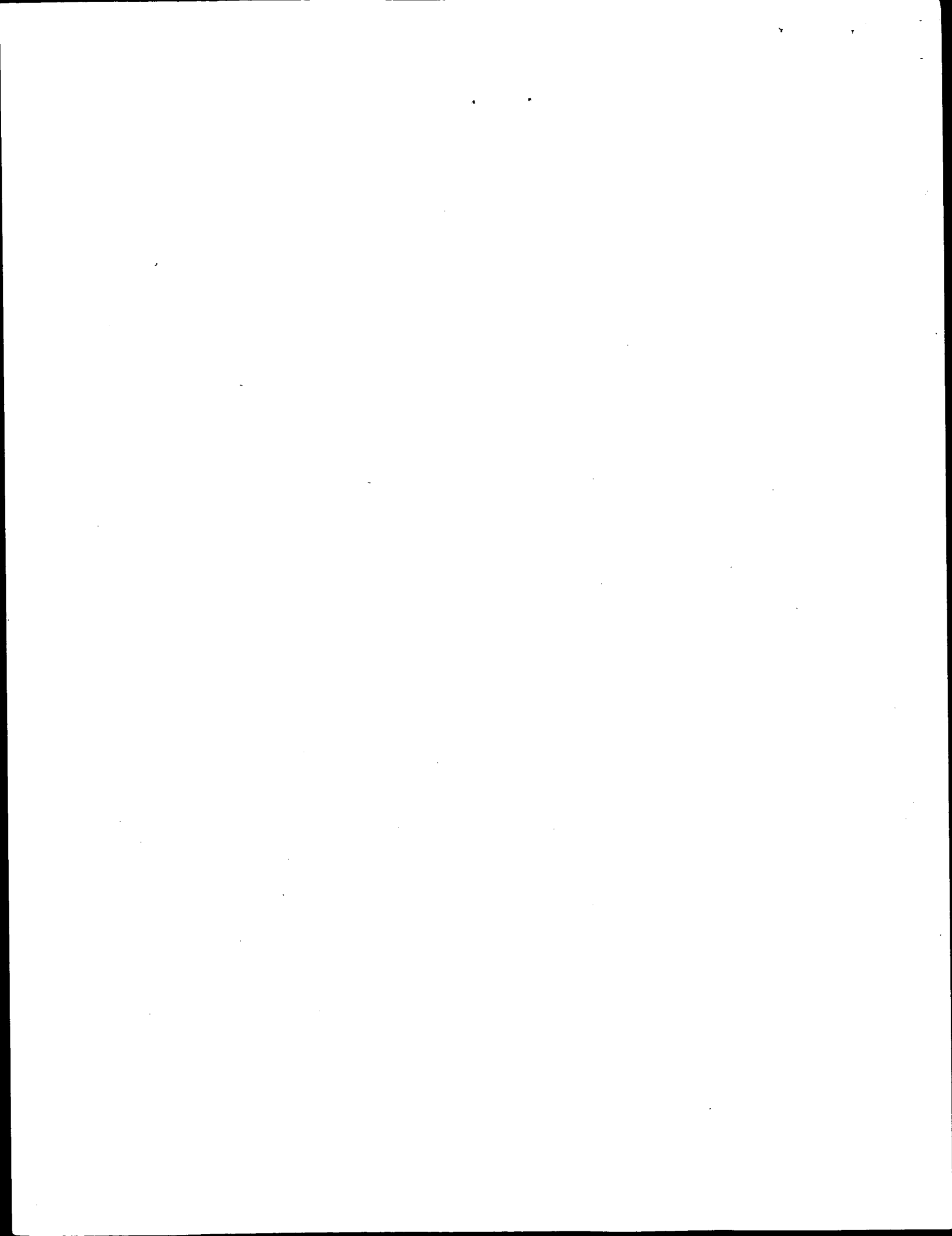
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体素子製造における微細加工に用いられる化学増幅型フォトレジスト組成物およびパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスに代表されるハーフミクロオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度、高集積化の要求が高まっている。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィー技術に対する要求が益々厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば 64Mビットまでの集積度の DRAM (ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー) の製造には、高圧水銀灯の i 線 (波長=3



65 nm) が光源として使用されてきた。256 Mビット (加工寸法が0.25 μ m以下) DRAMの量産プロセスには、i線にvarietyより短波長のKrFエキシマレーザ (波長=248 nm) の露光光源としての利用が現在積極的に検討されている。しかし、さらに微細な加工技術 (加工寸法が0.18 μ m以下) を必要とする1 Gビット以上の集積度をもつDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされており、特にArFエキシマレーザ (193 nm) を用いたフォトリソグラフィの利用が最近考えられている [Donald C. Hofferら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、9巻 (3号)、387頁~397頁 (1996年)]。このためArF光を用いたフォトリソグラフィに対応するレジストの開発が望まれている。このArF露光用レジストは、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価である等々から、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要がある。このため、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストがよく知られており、例えば代表的な例としては、特開平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアセナートとポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン) の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学増幅型レジストは現在KrFエキシマレーザ用レジストに広く用いられている [例えば、ヒロシ イトー、C. グラントウィルソン、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ242巻、11頁~23頁 (1984年)]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である、光酸発生剤から光照射により発生したプロトン酸が、露光後の加熱処理によりレジスト樹脂等と酸触媒反応を起こすことである。このようにして光反応効率 (一光子あたりの反応) が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかし、ArFエキシマレーザに代表される220 nm以下の短波長光を用いたリソグラフィの場合、微細パターンを形成するための化学増幅型フォトレジストの樹脂成分には従来の材料では満足できない新たな特性、すなわち、220 nm以下の露光光に対する高透明性とエッチング耐性が必要とされている。g線 (438 nm)、i線 (365 nm)、KrFエキシマレーザ (248 nm) を用いる従来のリソグラフィにおいては、フォトレジスト組成物

の樹脂成分はノボラック樹脂あるいはポリ (p-ビニルフェノール) 等構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、芳香環を有する樹脂は220 nm以下の波長の光に対する光吸収が極めて強い。そのため、レジスト表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで透過しないため、微細なレジストパターン形成ができない。このため従来樹脂をそのまま220 nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィに適用できない。したがって、芳香環を含まずかつエッチング耐性を有し、220 nm以下の波長に対して透明な樹脂材料が切望されている。ArFエキシマレーザ光 (193 nm) に対し透明性をもち、なおかつドライエッチング耐性をもつ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位をもつ共重合体 [武智ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻 (3号)、439頁~446頁 (1992年) やイソボルニルメタクリレート単位をもつ共重合体 [R. D. Allen (R.D. Allen) ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、8巻 (4号)、623頁~636頁 (1995年)、および9巻 (3号)、465頁~474頁 (1996年)]、あるいはメンチルメタクリレート単位をもつ共重合体 [信田ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、9巻 (3号)、457頁~464頁 (1996年)] 等が提案されている。そしてこのような樹脂においては、露光により発生した酸の作用により分解し、露光前後での現像液に対する溶解速度差を発現し得るモノマーとして、t-ブチル基やテトラヒドロピラニル基のような酸分解性基 (保護基) を有するメタクリレートエステルが用いられている。そして、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度差が大きいほど溶解コントラストが大きくなり、微細パターンの形成が可能となる。

【0004】しかし、前者の酸分解性基に用いられているt-ブチル基やテトラヒドロピラニル基は、溶解阻止能が低く (露光前後での溶解速度差が小さく)、また基板への密着性が低い欠点を有する。

【0005】このため、220 nm以下の光を用いたリソグラフィに用いられる化学増幅型フォトレジスト組成物においては、220 nm以下の光に対する透明性が高く、エッチング耐性が高く、かつ露光前後の溶解度差が大きい保護基を有し、かつ基板密着性の向上した新しいフォトレジスト材料が切望されている。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので220 nm以下の露光光、特に180 nm以上220 nm

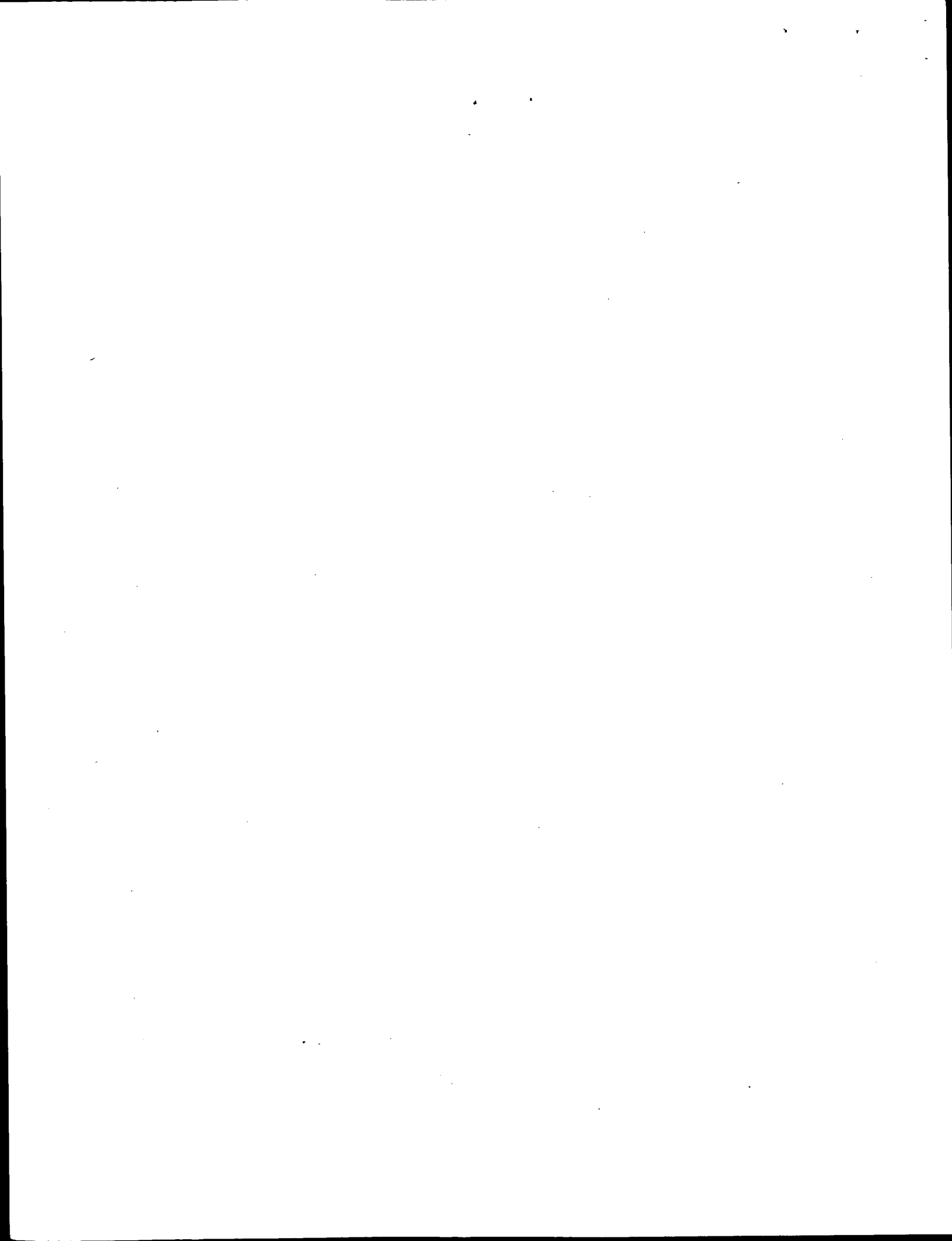
10

20

30

40

50



以下の露光光を用いたリソグラフィーに用いられる化学増幅型フォトレジスト組成物において透明性、ドライエッチング耐性、基板密着性を維持し、さらに解像度、および現像液に対する溶解性に優れた化学増幅型フォトレジスト組成物を提供することを目的とする。

【0007】

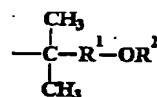
【課題を解決するための手段】前記の目的は以下の手段によって達成される。

【0008】すなわち、本発明は、少なくとも酸の作用により酸分解性基が分解しアルカリ水溶液への溶解度が増大する樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する化学増幅型フォトレジスト組成物において、前記樹脂構造中の酸の作用により分解する酸分解性基が下記一般式(1)で表されることを特徴とする化学増幅型

フォトレジスト組成物

【0009】

【化4】

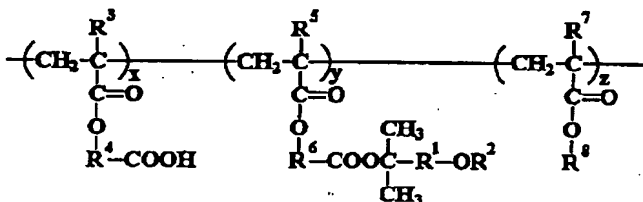


(1)

(上式において、 R^1 は環式炭化水素基を有する炭素数6～10の2価の炭化水素基、 R^2 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、あるいはシル基を表す。)を提案するものであり、前記樹脂成分が下記一般式(2)で表される樹脂であること、

【0010】

【化5】



(2)

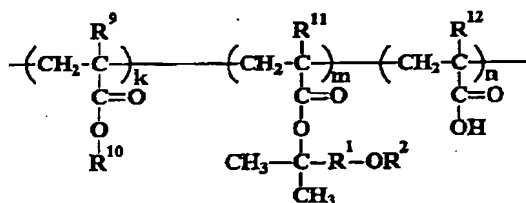
(上式において、 R^3 、 R^5 、 R^7 は、水素原子あるいはメチル基を表し、 R^4 、 R^6 は有橋環式炭化水素基を有する炭素数7～13の2価の炭化水素基、 R^8 は水素原子あるいは炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $x+y+z=1$ 、 x は0～1、 y は0、1～1、 z は0～0、9を表す、また、重合体の重量平均分子量は100

0～500000である。)

前記樹脂成分が下記一般式(3)で表される樹脂であること、

【0011】

【化6】



(3)

(上式において、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} は、水素原子あるいはメチル基を表し、 R^{10} は炭素数7～10の有橋環式炭化水素基を表す。 $k+m+n=1$ 、 k は0、1～1、 m は0、1～1、 n は0～0、9を表す。また、重合体の重量平均分子量は1000～500000である。) 40
前記樹脂成分を70～98重量部、光酸発生剤を0、2～30重量部含有することを含む。

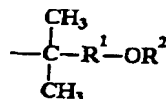
【0012】また、本発明は、前記フォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布し、プリベーク後、189nm～220nmの波長の光で露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提案するものであり、前記露光光がArFエキシマレーザ光であることを含む。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物は、酸の作用により分解する酸分解性基が下記一般式(1)で表される樹脂を使用するものである。

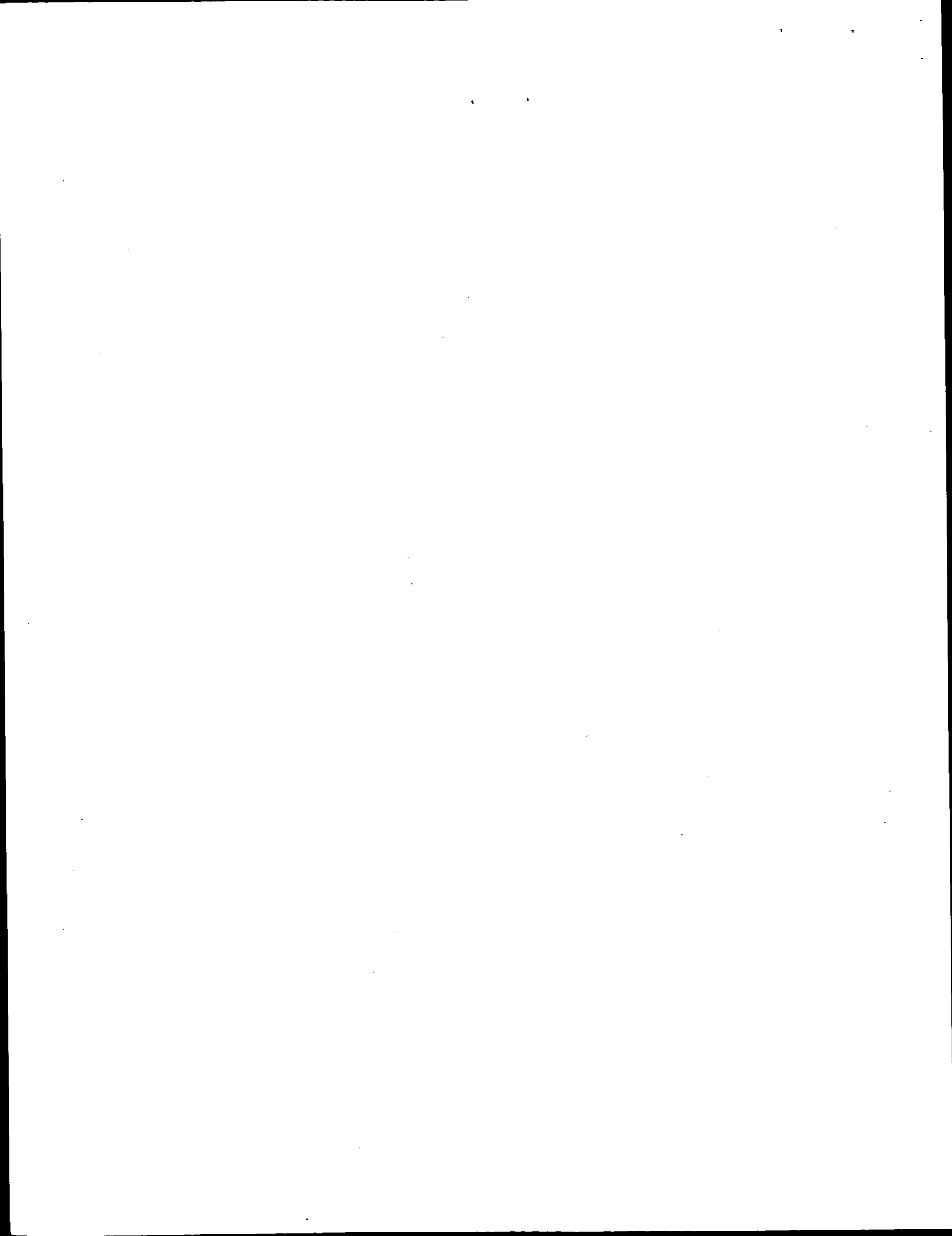
【0014】

【化7】



(1)

上式において、 R^1 は環式炭化水素基を有する炭素数6～10の2価の炭化水素基であるが、具体的には、シクロヘキサンジイル基、メチルシクロヘキサンジイル基、1-イソプロピル-4-メチルシクロヘキサン-4、7



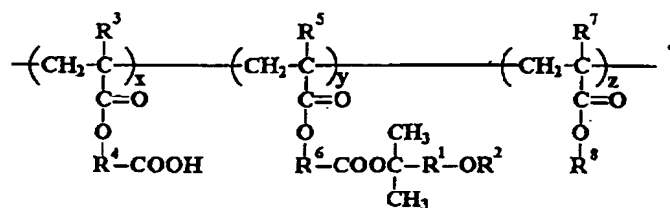
ージル基、ノルボルナンジイル基等が挙げられる。

【0015】 R^2 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。あるいはアシル基具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

【0016】一般式(1)で示される酸分解性基を有する樹脂の具体的な例としては、一般式(2)、あるいは一般式(3)で表される樹脂が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0017】

【化8】



(2)

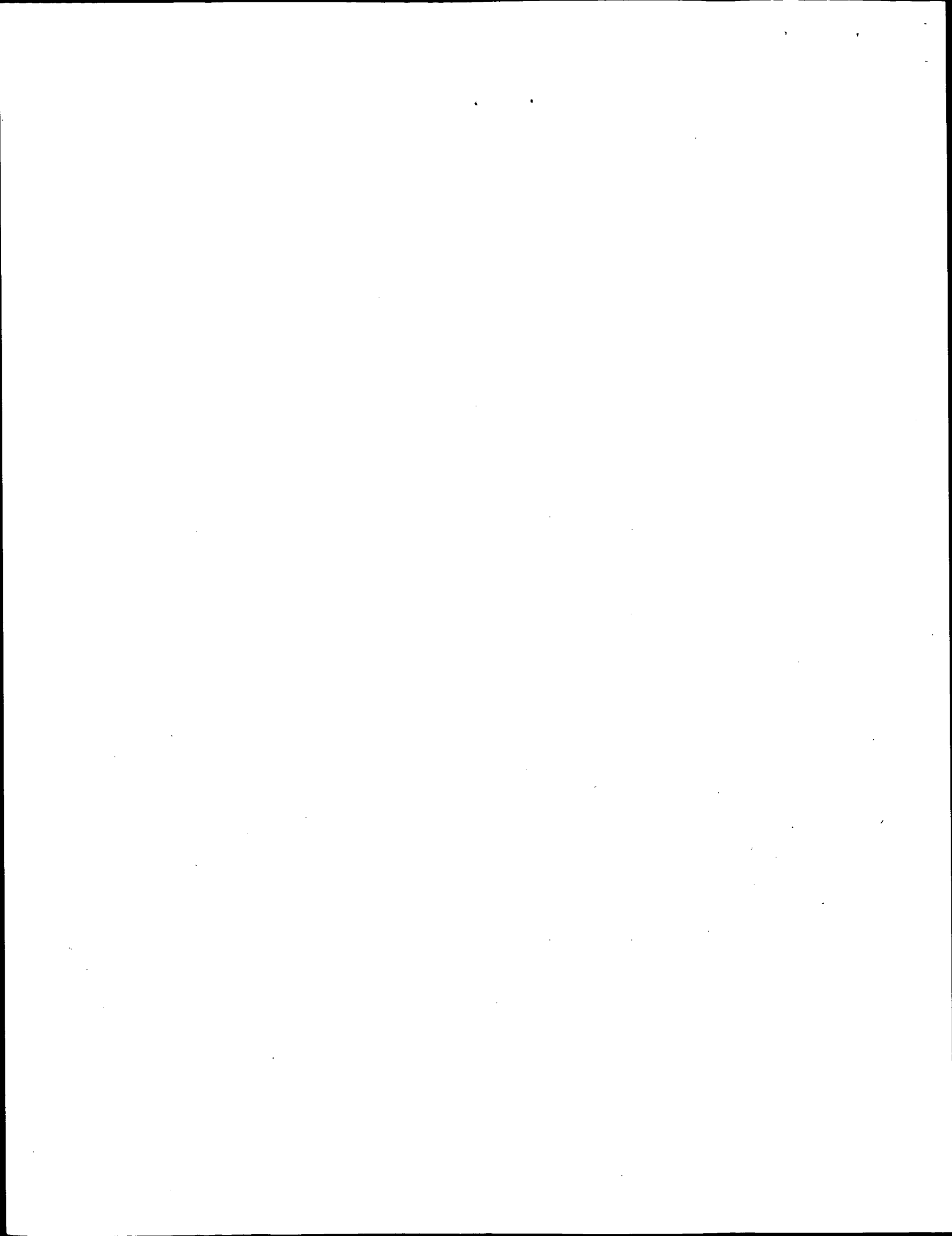
上式において、 R^3 、 R^5 、 R^7 は、水素原子あるいはメチル基を表す。また R^4 、 R^6 は有橋環式炭化水素基を有する炭素数7～13の2価の炭化水素基を表すが具体的には、表1に示すようなトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0018】 R^8 は水素原子、炭素数1～10の炭素水

素基を表すが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、ノルボニル基、イソボルニル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。 $x+y+z=1$ 、 x は0～1、 y は0.1～1、 z は0～0.9を表す。また、重合体の重量平均分子量は1000～50000である。

【0019】

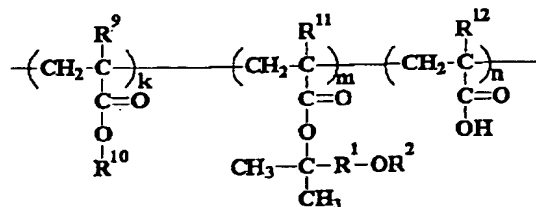
【表1】



R ⁴ 、R ⁶	基の化学構造
トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシルメチレン	
トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デカンジイル	
アダマンタンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
メチルノルボルナンジイル基	
イソボルナンジイル基	
テトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル基	
メチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル基	

【0020】

【化9】



(3)

上式において、R⁹、R¹¹、R¹²は、水素原子あるいはメチル基を表す。また、R¹⁰は炭素数7～10の有橋環式炭化水素基、具体的には、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。k+m+n=1、kは0.1～1、m

は0.1～1、nは0～0.9を表す。また、重合体の重量平均分子量は1000～500000である。

【0021】本発明の感光性樹脂組成物の構成要素である光酸発生剤は、400nm以下、好ましくは180nm～220nmの範囲の光の照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本

発明における高分子化合物等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート等の製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0022】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry) 43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J. V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩等の化合物)や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類[O. ナラマス(O. Nalamasu)ら、SPIEプロシーディング、1262巻、32頁(1990年)]、1, 2, 3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン[タクミウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413～424頁(1990年)]、平5-134416号公開特許公報で開示されたスルホサクシンイミド等がある。

【0023】本発明のフォトレジスト組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いてもよい。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2～30重量部、好ましくは1～15重量部である。この含有率が0.5重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターン形成が困難である。また30重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残渣(スカム)が発生し易くなる等の問題が生ずる。また高分子化合物の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常70～99.8重量部、好ましくは85～99重量部である。本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物と光酸発生剤からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法等の方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサソ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチル

エーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0024】また本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、上記の光酸発生剤、樹脂、溶剤であるが、必要に応じて溶解阻止剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料等の他の成分を添加しても構わない。

【0025】実施例で示すように本発明の酸分解性基を有する樹脂は、アルカリ水溶液に対する溶解阻止能に優れ、また基板密着性も良好であることを確認した。さらに発明の酸分解性基を有する樹脂を含有するフォトレジスト組成物を用いると、例えばArFエキシマレーザを露光光とした解像実験において良好な矩形の微細パターンが高感度で形成されることを確認した。

【0026】すなわち、本発明におけるフォトレジスト組成物は、220nm以下の遠紫外線を露光光としたリソグラフィにおいて、微細パターン形成用フォトレジストとして利用できる。

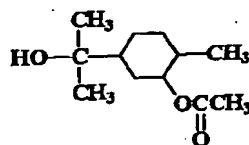
【0027】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

(合成例1) 2-アセトキシ-p-メンタン-8-オール

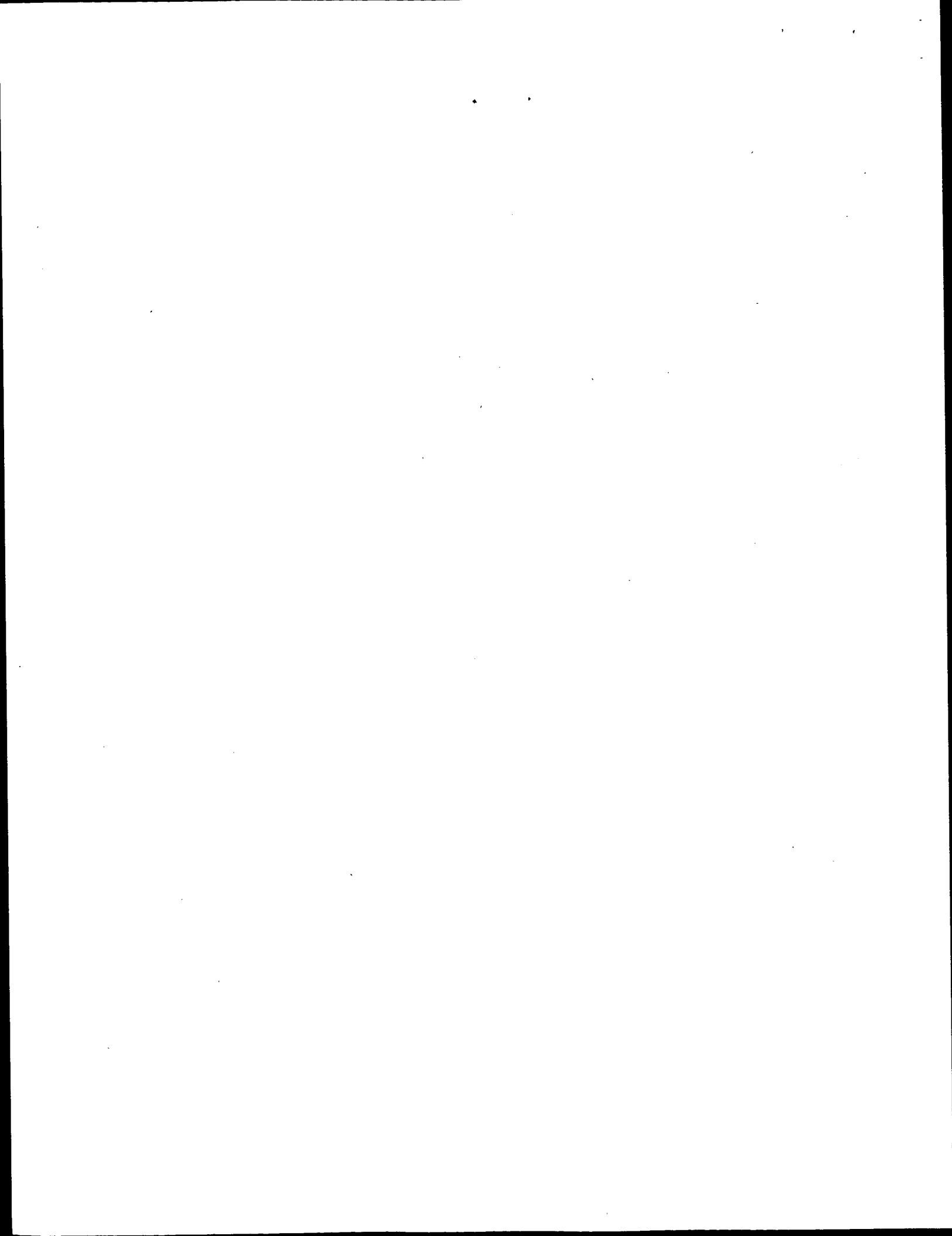
【0028】

【化10】



100ml丸底フラスコに40%硫酸20mlを加え、0℃に冷却する。そこにジヒドロカルベオール (Aldrich Chemical Company, Inc. (U.S.A). 製品番号21842-1) 10gを加え、2時間反応させる。その後、混合物を氷水100mlに注ぎ、水酸化ナトリウムで中和させ、析出した白色沈澱を濾別、水洗することで2, 8-ジヒドロキシ-p-メンタンを9g得た。次に、2, 8-ジヒドロキシ-p-メンタン50gをピリジン76mlに溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸38mlを滴下し、さらに室温で17時間反応させる。混合物を氷水400mlに注ぎ、有機層をエーテル300mlで抽出し、0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層をMgSO₄で乾燥し、エーテルを留去する。さらに減圧蒸留することで目的物を43.4g得た(沸点: 108-109℃/0.5mmHg)。

【0029】IR (cm⁻¹): 3450 (νOH)、2



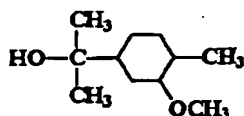
880, 2920, 2980 (ν CH), 1720 (ν C=O), 1250 (ν C-O)

(合成例2)

2-メトキシ-p-メンタン-8-オール

[0030]

[化11]



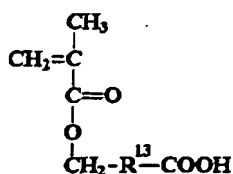
200ml 4つ口フラスコに酢酸 α -テルピネル20gと乾燥THF50mlを加え0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1Mボラン-THF錯塩THF溶液55mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、室温でさらに1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水8mlを滴下し、さらに3MNaOH水溶液18ml、30% H_2O_2 12mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去することで2-ヒドロキシ-8-アセトキシ-p-メンタンを20g得た。次に2-ヒドロキシ-8-アセトキシ-p-メンタン17gとヨウ化メチル45mlをアセトニトリル60mlに溶解し、そこに酸化銀23.3gを加え、13時間還流させる。放冷後、沈澱を濾別し、残渣をカラム分離することで2-メトキシ-8-アセトキシ-p-メンタンを4.5g得た。次に2-メトキシ-8-アセトキシ-p-メンタン4.5を95%エタノール20mlに溶解し、そこに水酸化カリウム1.95gを加え、1.5時間還流させる。放冷後、水150mlで希釈し、エーテル100mlで抽出。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去することで目的物を2.75g得た。

[0031] IR (cm^{-1}): 3450 (ν OH), 2880, 2920, 2980 (ν CH), 1098 (ν C-O-C)

(合成例3) 下記構造のメタクリレートエステル(但し、 R^{13} はトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4,8-ジイル基)の合成

[0032]

[化12]



塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つ口フラスコに、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4,8-ジメタノール (Aldrich 50

Chemical Company, Inc. (U.S.A)、製品番号B4.590-9)50g(0.25mol)、乾燥ピリジン25.76g(0.25mol)、乾燥テトラヒドロフラン300mlを仕込んだ、攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル(東京化成(株)26.53g(0.25mol)を乾燥テトラヒドロフラン100mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応させた。沈澱を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣を塩化メチレン500mlに溶解後、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体のトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4,8-ジメタノールモノメタクリレート29.6g得た(収率44%)。次に、塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き100ml用4つ口フラスコに、ジクロム酸ピリジニウム24.9g(66.2mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド40mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、トリシクロ

[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4,8-ジメタノールモノメタクリレート5g(18.9mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、室温で10時間反応させた。反応溶液を水500mlで希釈し、有機層をジエチルエーテルで抽出した(150ml \times 3)。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレータを用いて溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより目的物を2.12g得た(粘性液体、収率40%)。

[0033] IRは島津製作所IR-470型、¹H-NMRはブルカー社AMX-400型の分析装置を用いて測定した。

[0034] 元素分析値(重量%)

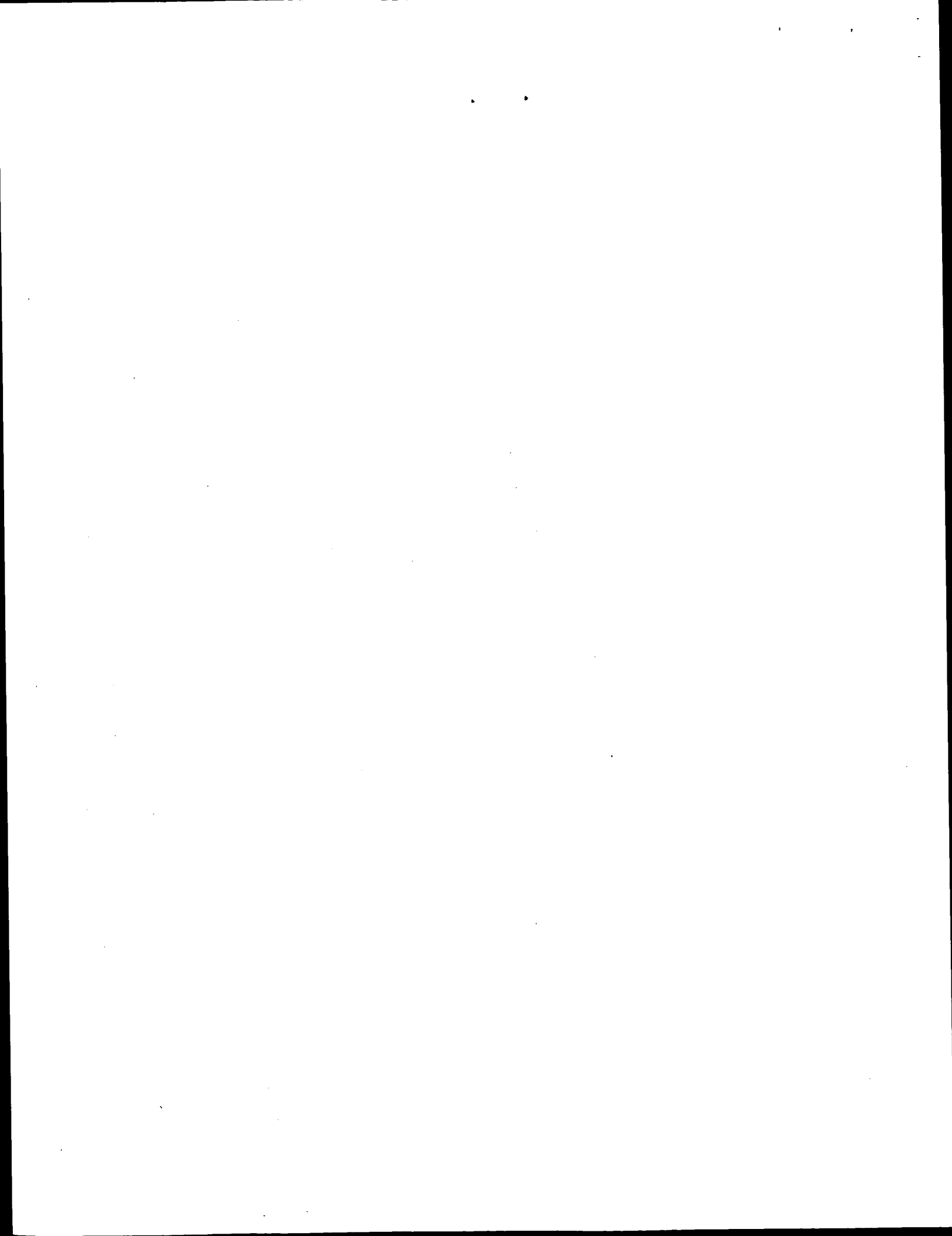
C: 69.4(69.0)

H: 8.3(8.0)

但し、括弧内の数値はC₁₆H₂₂O₄(MW=278.3474)の計算値を表す。

[0035] IR (cm^{-1}): 2400~3350 (ν OH)、2950 (ν CH)、1696 (ν C=O)、1626 (ν C=C)、1166 (ν C-O)

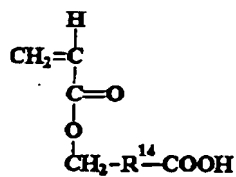
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.95~2.74 (m, 14H)、1.95 (s, 3H)、3.88~4.17 (m, 2H)、5.55 (d, J=1.5Hz, 1H)、6.1 (s, 1H)、9.58~10.8 (br s, 1H)



(合成例4) 下記構造のアクリレートエステル (但し、 R^{14} はトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-4, 8-ジイル基) の合成

【0036】

【化13】



合成例1と同様に、但し、塩化メタクリロイルに代えて、塩化アクリロイルを用いて合成を行った (粘性液体、収率20%)。

【0037】元素分析値 (重量%)

C: 68.6 (68.2)

H: 8.0 (7.6)

但し、括弧内の数値は $C_{15}H_{20}O_4$ (MW=264.3206) の計算値を表す。

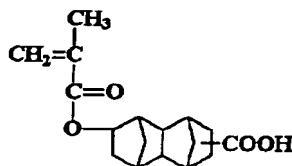
【0038】IR (cm⁻¹): 2400~3350 (ν OH)、2950 (ν CH)、1700 (ν C=O)、1630 (ν C=C)、1168 (ν C-O)

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.95~2.74 (m, 14H)、3.88~4.17 (m, 2H)、5.6~6.4 (m, 3H)、9.58~10.8 (br s, 1H)

(合成例5) 下記構造のメタクリレートエステル

【0039】

【化14】



200ml 4つ口フラスコに8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1. 7¹⁰] -3-ドデセン10gと乾燥THF25mlを加え0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1Mボラン-THF錯塩THF溶液20mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、室温でさらに1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水3mlを滴下し、さらに3M NaOH水溶液6.6ml、30% H₂O₂ 4.3mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO₄で乾燥、エーテルを留去することでヒドロキシ-8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1. 7¹⁰] ドデカン10gを得た (収率94

%)。次にヒドロキシ-8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1. 7¹⁰] ドデカン7.7g (0.0276mol)とピリジン2.19g (0.0276mol)を乾燥THF40mlに溶解する。0℃に冷却後、メタクリル酸クロリド28.9g

(0.0276mol)をTHF10mlに溶解したものを滴下する。1時間攪拌後、さらに室温で1晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液を濃縮後塩化メチレン100mlで希釈し、5%塩酸、3%Na₂CO₃、飽和食塩水の順で洗浄し、MgSO₄で乾燥

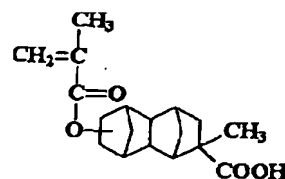
10 する。塩化メチレンを留去し、カラム分離 (ヘキサン/酢エチ=10/1) することで*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1. 7¹⁰] ドデカンメタクリレートを得た (収率47%)。次に上記方法で得たメタクリレート3gをトルエン20mlに溶解する。そこにトリフルオロメタンスルホン酸10滴を加え、室温で5時間攪拌する。トルエン層を飽和食塩水で洗浄し、3%NaCO₃で抽出する。水層を5%塩酸で酸性にし、有機層をエーテルで抽出する飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO₄で乾燥。カラム精製 (ヘキサン/酢エチ=1/1) することで目的物を1.68g得た (粘性液体、収率67%)。

【0040】¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.1~1.9 (9H, m)、2.1~2.7 (6H, m)、4.98 (1H, s)、5.52 (1H, s)、6.05 (1H, s)、10.5~12.4 (1H, br s): IR (cm⁻¹) 2800~3400 (ν OH)、3048, 2960 (ν CH)、1710, 1700 (ν C=O)、1632 (ν C=C)、1170 (ν C-O)

(合成例6) 下記構造のメタクリレートエステル

【0041】

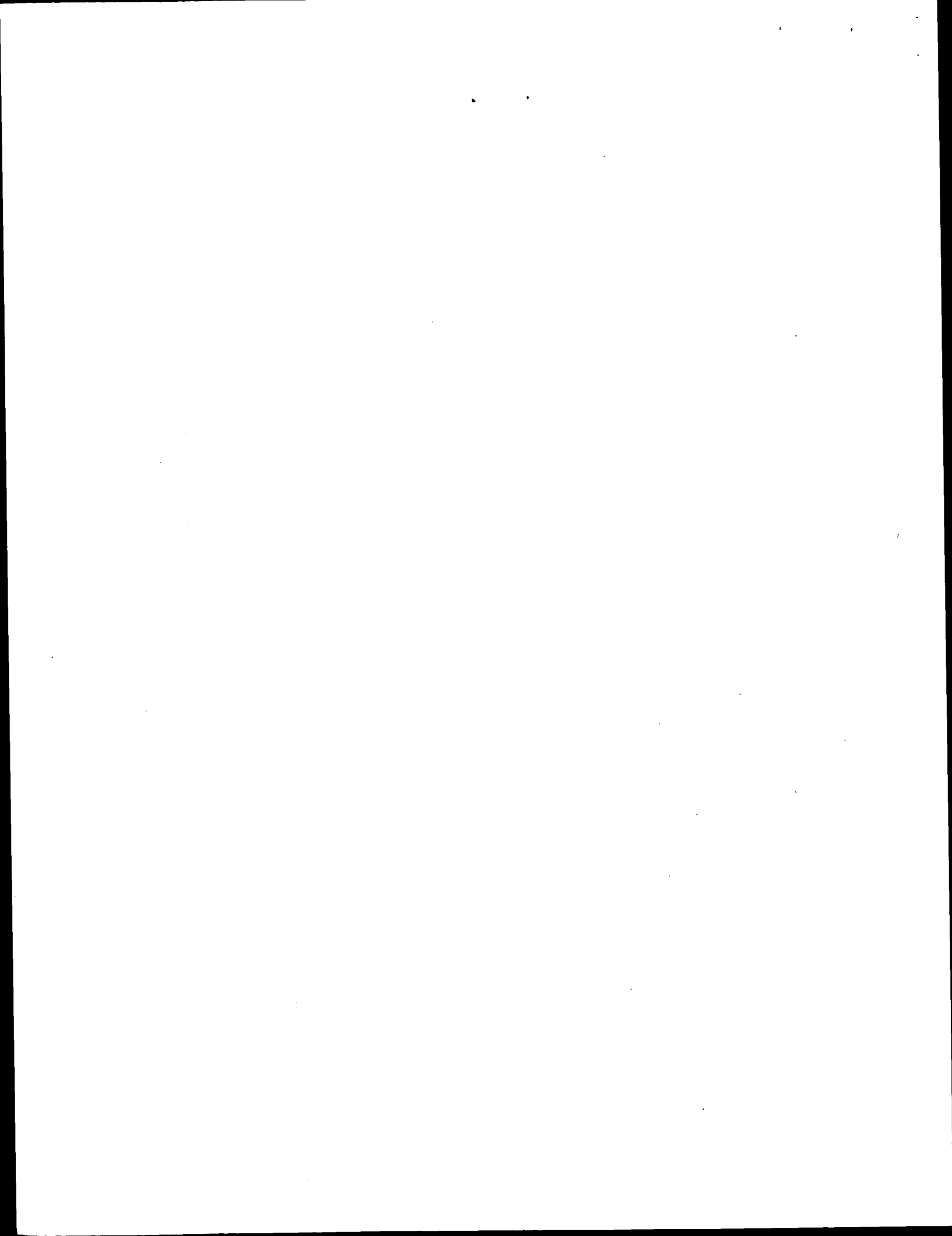
【化15】



40 合成例5と同様に、但し8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1. 7¹⁰] -3-ドデセンに代えて8-メチル-8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1. 7¹⁰] -3-ドデセンを用いて合成を行った (粘性液体、収率50%)。

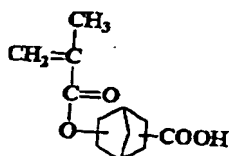
【0042】IR (cm⁻¹) 2800~3400 (ν OH)、3048, 2960 (ν CH)、1710, 1700 (ν C=O)、1632 (ν C=C)、1170 (ν C-O)

50 (合成例7) 下記構造のメタクリレートエステル



【0043】

【化16】



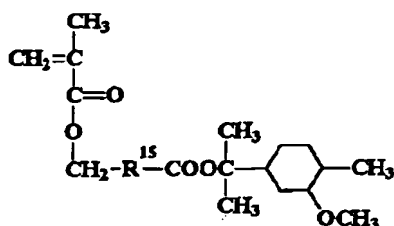
合成例5と同様に、但し8-*t*-ブチトキシカルボニル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ド
デセンに代えてノルボルネンカルボン酸-*t*-ブチルエス
テルを用いて合成を行った。

【0044】IR (cm⁻¹) 2400~3600 (ν O
H)、2960, 2880 (ν CH)、1704 (ν C
=O)、1628 (ν C=C)、1168 (ν C-O)
1H-NMR (CDCl₃、内部標準物質：テトラメチ
ルシラン) ppm: 1.25~2.05 (6H)、1.
92 (3H)、2.3~2.85 (3H)、4.69~
4.74 (1H)、5.53 (1H)、6.06 (1
H)

(合成例8) 下記構造のメタクリレートエステル (但
し、R¹⁵はトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-
4,8-ジイル基)の合成

【0045】

【化17】



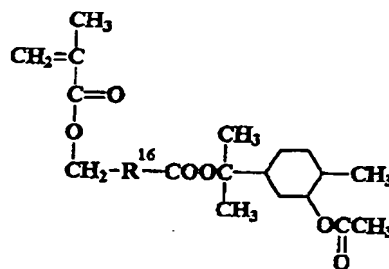
合成例3で得たビニルモノマー4.11gとトリフルオ
ロ酢酸無水物12.4gをトルエン10mlに溶解し、
0℃に冷却する。そこに合成例2で得たアルコール2.
75gを滴下し、さらに1時間反応させる。反応混合物
をエーテル50mlで希釈し、エーテル層を5%水酸化
ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、MgSO₄で乾
燥。カラム精製することで目的物を1.5g得た(粘性
液体、収率20%)。

【0046】1H-NMR (CDCl₃、内部標準物
質：テトラメチルシラン) ppm: 0.98 (d, 3
H)、1~2.6 (m, 22H)、1.38~1.45
(6H)、1.95 (s, 3H)、3.9~4.05
(m, 2H)、5.55 (s, 1H)、6.1 (s, 1
H) : IR (cm⁻¹) 2820, 2872, 2952
(ν CH)、1720 (ν C=O)、1634 (ν C=C)、
1166 (ν C-O)

(合成例9) 下記構造のメタクリレートエステル (但
し、R¹⁶はトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-
4,8-ジイル基)の合成

【0047】

【化18】



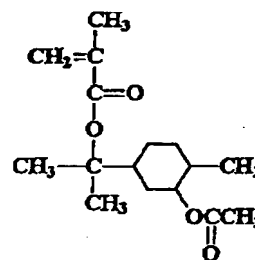
合成例8と同様に、但し合成例2で得たアルコールに代
えて合成例1で得たアルコールを用いて合成を行った
(粘性液体、収率48%)。

【0048】1H-NMR (CDCl₃、内部標準物
質：テトラメチルシラン) ppm: 0.9 (d, 3
H)、1~1.19 (m, 3H)、1.36~2.65
(m, 19H)、1.39~1.42 (6H)、1.9
5 (s, 3H)、2.06 (s, 3H)、3.89~
4.02 (m, 2H)、4.4~4.5 (m, 1H)、
5.55 (s, 1H)、6.1 (s, 1H) : IR (c
m⁻¹) 2880, 2950 (ν CH)、1720 (ν C
=O)、1634 (ν C=C)、1166 (ν C-O)

(合成例10) 下記構造のメタクリレートエステル

【0049】

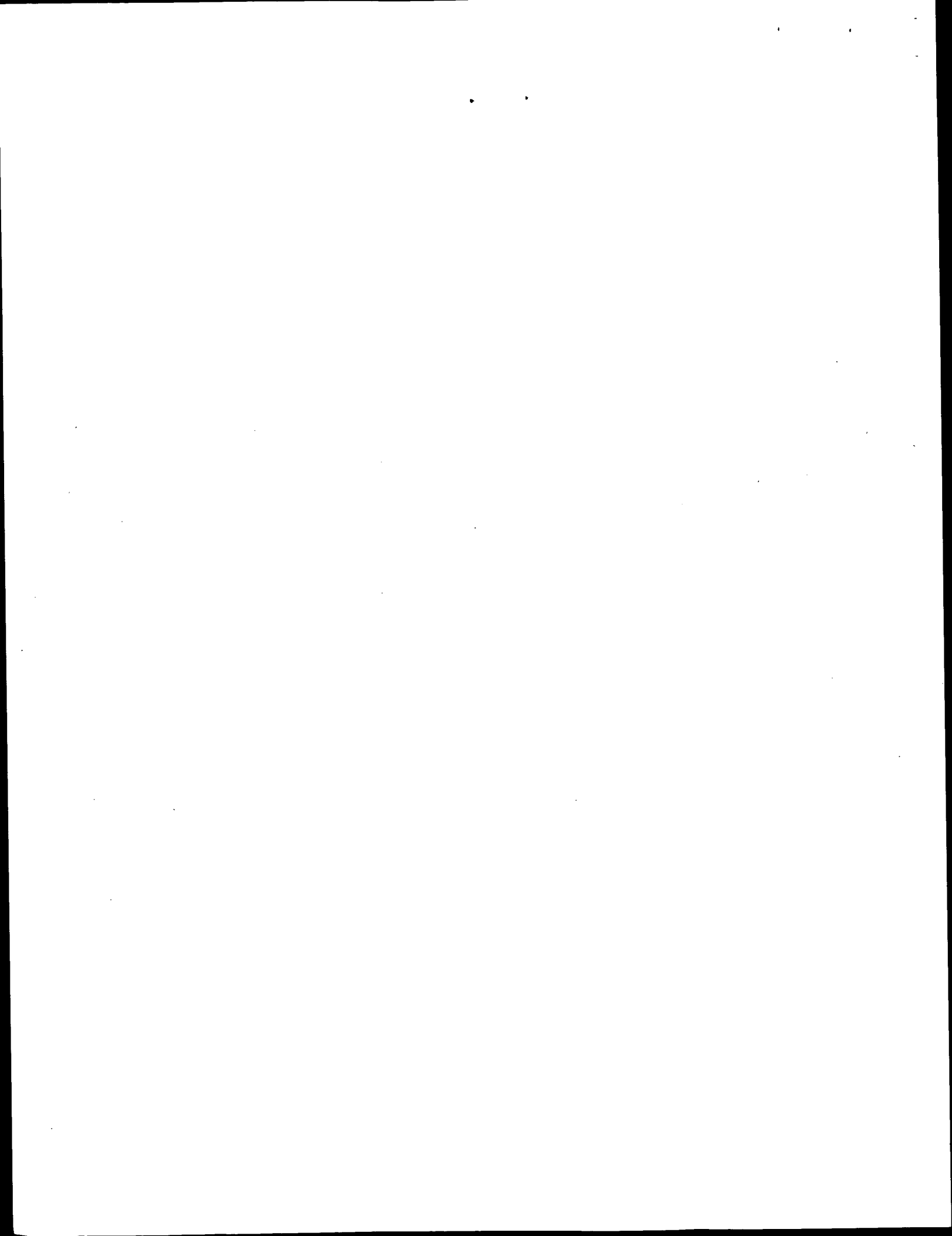
【化19】



合成例1で得た2-アセトキシ-p-メンタン-8-オ
ール16gとピリジン6.5gを乾燥THF80mlに
溶解し、氷冷する。そこにメタクリル酸クロリド8.5
8gを乾燥THFに溶解したものを滴下する。その後室
温で10時間反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾
別し、濾液を濃縮する。残渣をエーテル100mlで希
釈し、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸
水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エー
テル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレ
ータを用い溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラム(留
出溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=3/1)で精製するこ
とで目的物を10g得た(粘性液体、収率47%)。

【0050】IR (cm⁻¹) 2880, 2950 (ν CH)、
1722 (ν C=O)、1632 (ν C=C)、
1165 (ν C-O)

(合成例11) 下記構造のメタクリレートエステル (但
し、R¹⁷はトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-

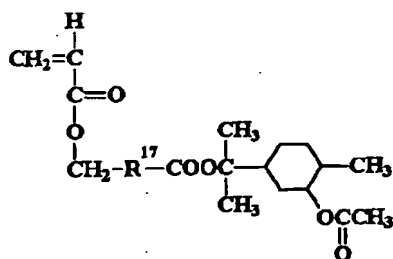


19

4, 8-ジイル基)

【0051】

【化20】



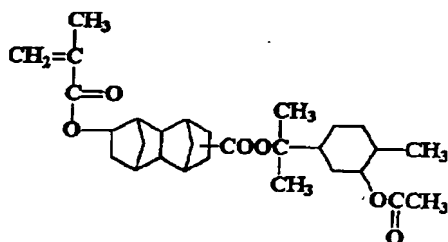
合成例9と同様に、但し合成例3で得たビニルモノマーに代えて合成例4で得たビニルモノマーを用いて合成を行った(粘性液体、収率40%)。

【0052】IR (cm⁻¹) 2880, 2952 (ν C-H), 1718 (ν C=O), 1630 (ν C=C), 1164 (ν C-O)

(合成例12) 下記構造のメタクリレートエステル

【0053】

【化21】



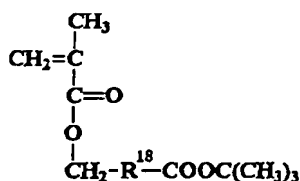
合成例9と同様に、但し合成例3で得たビニルモノマーに代えて合成例5で得たビニルモノマーを用いて合成を行った(粘性液体、収率50%)。

【0054】IR (cm⁻¹) 2880, 2952 (ν C-H), 1718 (ν C=O), 1634 (ν C=C), 1242, 1162 (ν C-O)

(合成例13) 下記構造のメタクリレートエステル(但し、R¹⁸はトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジイル基)

【0055】

【化22】



合成例8と同様に、但し合成例2で得たアルコールに代えてt-ブチルアルコールを用いて合成を行った(収率47%)。

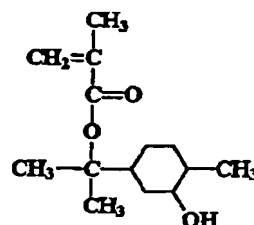
【0056】¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm] 0.95~2.8

10

(m, 1.4H), 1.43 (s, 9H), 1.95 (s, 3H), 3.9~4.07 (m, 2H), 5.55 (s, 1H), 6.1 (s, 1H): IR (cm⁻¹) 2950, 2880 (ν CH), 1716 (ν C=O), 1630 (ν C-O), 1152 (ν C-O) (合成例14) 下記構造のメタクリレートエステル

【0057】

【化23】

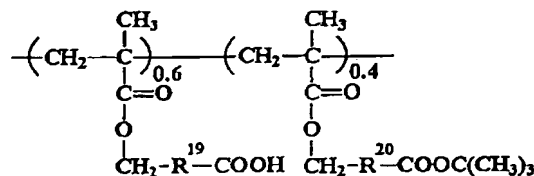


合成例10で得たメタクリレートエステル5gを80%メタノール30mlに溶解し、そこに炭酸カリウム1.22g加え、40℃で1時間反応させる。反応混合物をエーテル50mlで希釈し、飽和食塩水、水の順で洗浄した。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用いて溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラム(留出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で精製することで目的物を1g得た(粘性液体、収率23%)。

【0058】IR (cm⁻¹) 3100~3600 (ν O-H), 2870, 2948 (ν CH), 1715 (ν C=O), 1630 (ν C=C), 1166 (ν C-O) (合成例15) 下記構造の樹脂(但し、R¹⁹, R²⁰はトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジイル基)

【0059】

【化24】



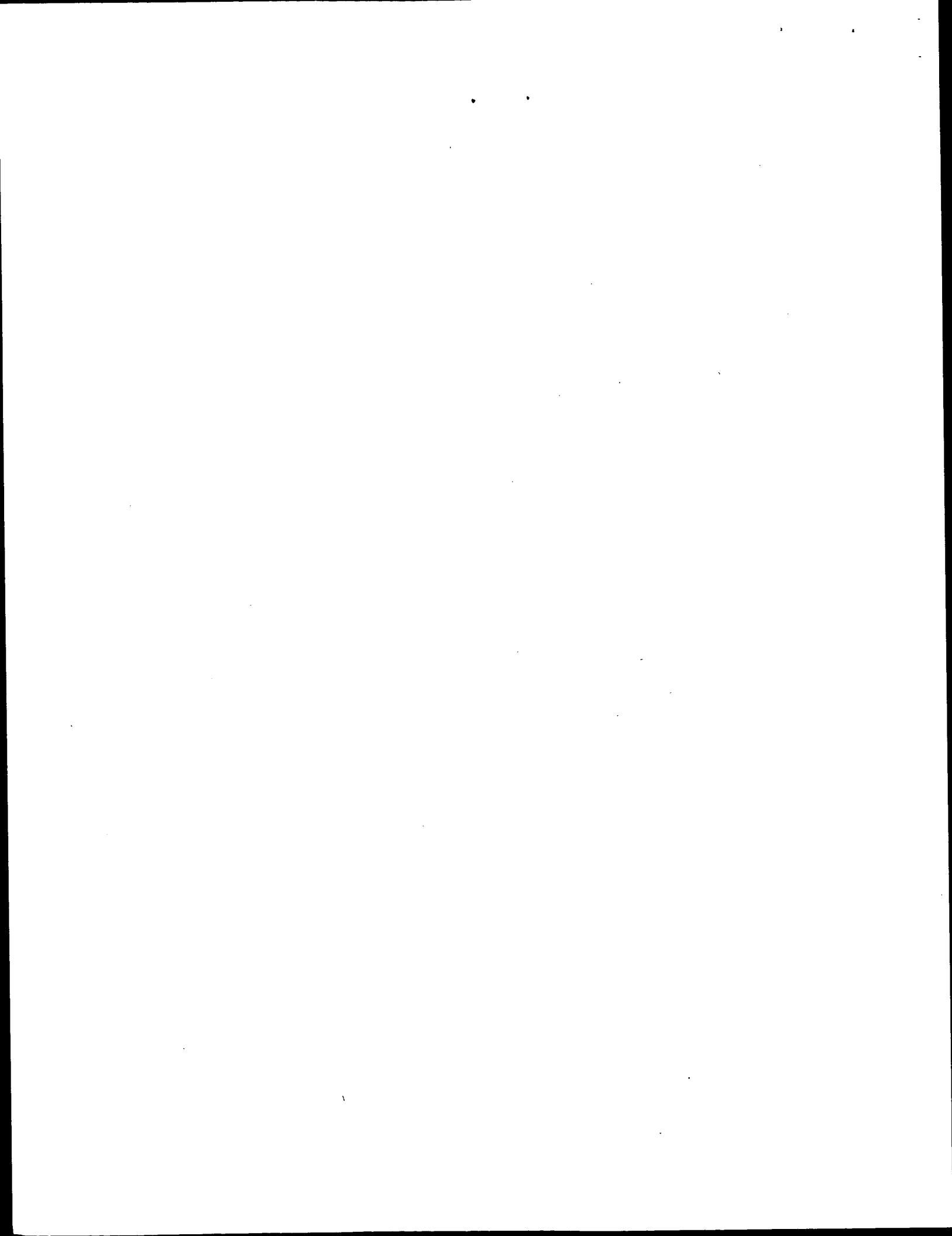
40

塩化カルシウム管付き還流管を付けた200mlナスフラスコ中、合成例3で得たビニルモノマー8.88gと合成例13で得たビニルモノマー7.11gを乾燥テトラヒドロフラン100mlに溶解し、そこにAIBN 658mg (40mmol・l⁻¹)を加え、60~65℃で攪拌する。2時間後放冷し、反応混合物をリグロイン800mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を9.96g得た(収率62%)。

【0060】分子量: MW=29200, MW/MN=2.21 (ポリスチレン換算)

(実施例1) 合成例3で得られたビニルモノマーと合成

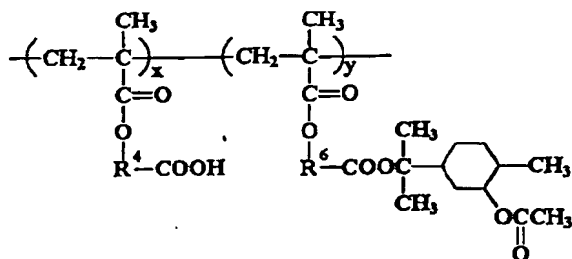
50



例9で得られたビニルモノマーの共重合体（一般式（2）において、 R^1 がメチルシクロヘキサンジイル基、 R^2 がアセチル基、 R^3 、 R^5 がメチル基、 R^4 、 R^6 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチレン基、 z がO）の合成

【0061】

【化25】



塩化カルシウム管付き還流管を付けた100mlナスフラスコ中、合成例3で得たビニルモノマー4.42gと合成例9で得たビニルモノマー5.02gを乾燥テトラ

ヒドロフラン50mlに溶解し、そこにAIBN410mg（50mmol・l⁻¹）を加え、60～65℃で攪拌する。2時間後放冷し、反応混合物をリグロイン500mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を4.7g得た（収率50%）。また、このときの共重合比は¹H-NMRの積分比から6：4であった（ $x=0.6$ ， $y=0.4$ ）。

【0062】分子量：MW=25400，MW/MN=2.15（ポリスチレン換算）

（実施例2，3）実施例1と同様に、但し合成例3で得たビニルモノマーと合成例9で得たビニルモノマーの仕込み比を代えて重合した。得られた重合体の共重合比（ x/y ）、および重量平均分子量（MW）を以下の表2に示す

【0063】

【表2】

	仕込み比	x/y	重量平均分子量 (MW)
実施例2	0.2/0.8	0.21/0.79	27000
実施例3	0.8/0.2	0.8/0.2	28200

（実施例4，5）実施例1と同様に、但しAIBNの量（濃度）を代えて重合した。以下の表3に、重合体の共重合比（ k/m ）、重量平均分子量（MW）を示す。

【0064】

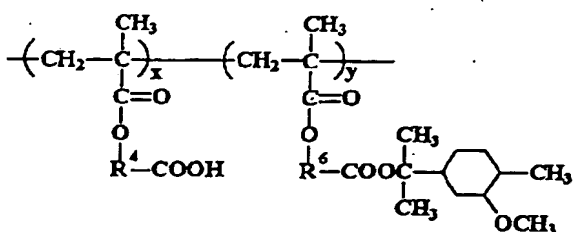
【表3】

	AIBN濃度	x/y	重量平均分子量 (MW)
実施例4	10mmol・l ⁻¹	0.59/0.41	86000
実施例5	90mmol・l ⁻¹	0.6/0.4	3500

（実施例6）合成例3で得られたビニルモノマーと合成例8で得られたビニルモノマーの共重合体（一般式（2）において、 R^1 がメチルシクロヘキサンジイル基、 R^2 がメチル基、 R^3 、 R^5 がメチル基、 R^4 、 R^6 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチレン基、 z がO）の合成

【0065】

【化26】

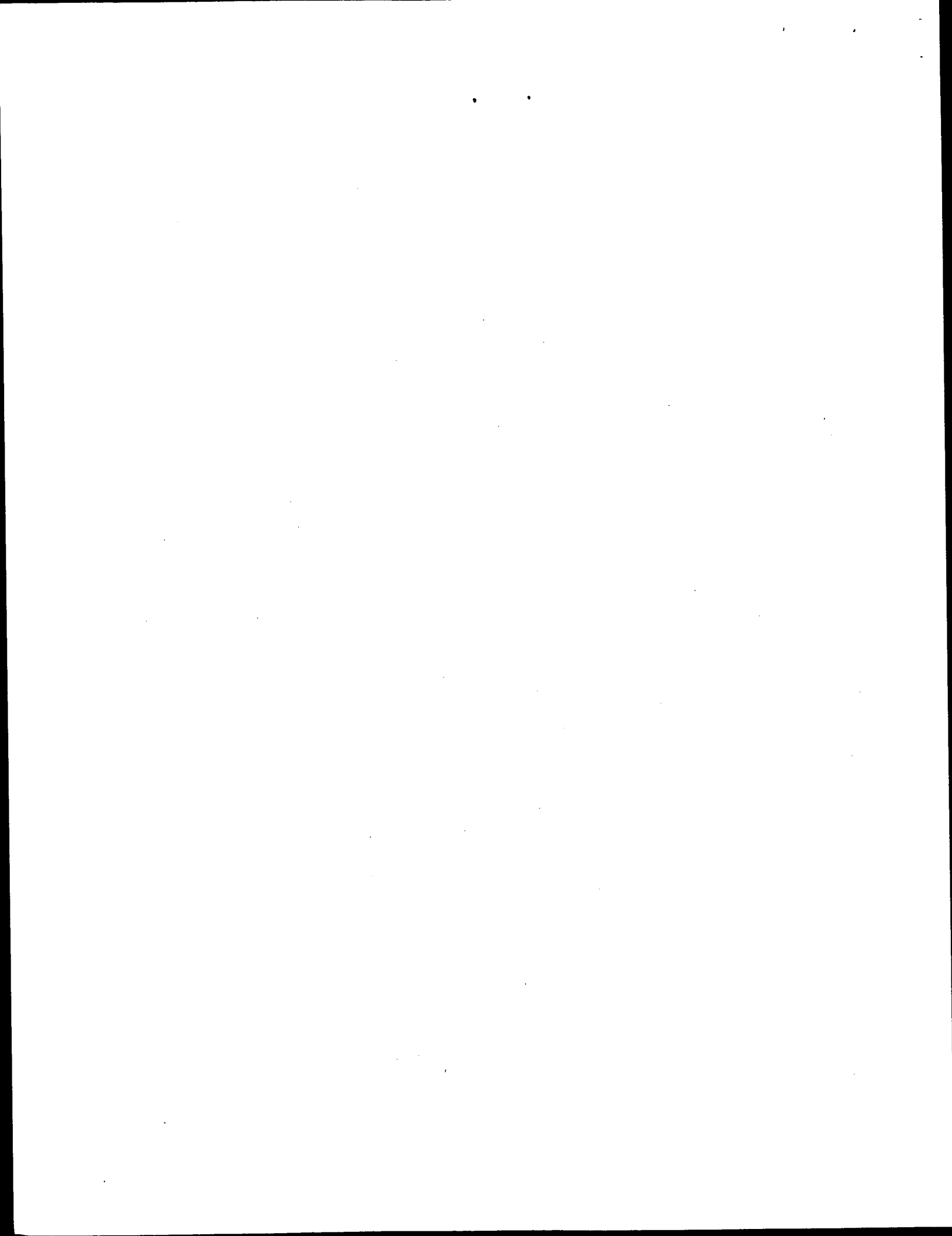


実施例1と同様に、但し合成例9で得たビニルモノマーに代えて合成例8で得たビニルモノマーを用いて重合した。得られた重合体の共重合比は6：4であった（ $x=0.6$ ， $y=0.4$ ）。

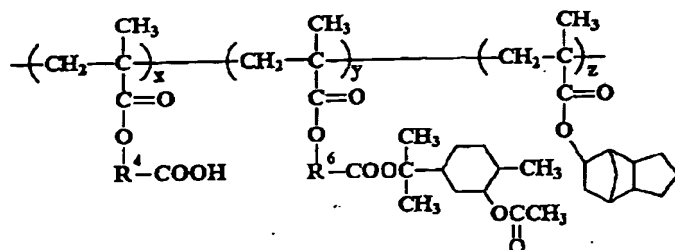
【0066】分子量：MW=24600，MW/MN=2.32（ポリスチレン換算）

（実施例7）合成例3で得られたビニルモノマーと合成例9で得られたビニルモノマーとトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレートとの3元共重合体（一式（2）において、 R^1 がメチルシクロヘキサンジイル基、 R^2 がアセチル基、 R^3 、 R^5 、 R^9 がメチル基、 R^4 、 R^6 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチレン基、 R^8 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基）の合成

【0067】



【化 2 7】



塩化カルシウム管付き還流管を付けた100mlナスフラスコ中、合成例3で得たビニルモノマー1.8gと合成例9で得たビニルモノマー1.84gとトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレート(日立化成(株)商品番号FA-513M)0.57gを乾燥テトラヒドロフラン26mlに溶解し、そこにAIBN214mg(50mmol \cdot l⁻¹)を加え、60~65℃で攪拌する。2時間後放冷し、反応混合物をリグロイン300mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を2.4g得た(収率57%)。また、このときの共重合比は¹H-NMRの積分比から5:3:2であった(x=0.5, y

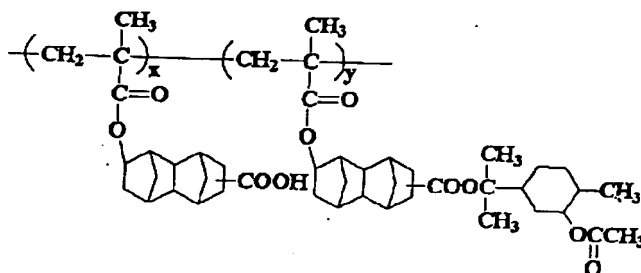
$$= 0.3, \quad z = 0.2)。$$

【0068】分子量：MW=23200，MW/MN=2.37（ポリスチレン換算）

(実施例 8) 合成例 5 で得られたビニルモノマーと合成例 12 で得られたビニルモノマーの共重合体 (一般式 (2) において、 R^1 がメチルシクロヘキサンジイル基、 R^2 がアセチル基、 R^3 、 R^5 がメチル基、 R^4 、 R^6 がテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンジイル基、 z が O) の合成

【0 0 6 9】

【化 2 8】



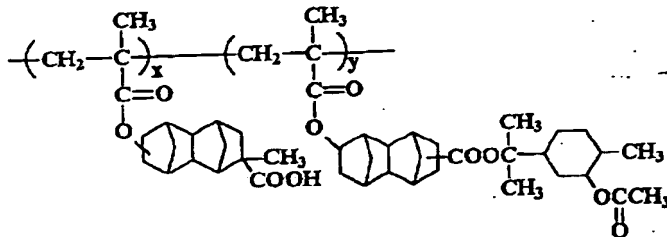
塩化カルシウム管付き還流管を付けた100mlナスコ中、合成例5で得たビニルモノマー4.3gと合成例12で得たビニルモノマー4.8gを乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解し、そこにAIBN410mg(50mmol \cdot l $^{-1}$)を加え、60~65℃で攪拌する。2時間後放冷し、反応混合物をリグロイン500mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を4.19g得た(収率46%)。また、このときの共重合比は $^1\text{H-NMR}$ の積分比から6:4であった($x=0.6$, $y=0.4$)。

【0070】分子量：MW=21200，MW/MN=2.27（ポリスチレン換算）

(実施例 9) 合成例 6 で得られたビニルモノマーと合成例 12 で得られたビニルモノマーの共重合体 (一般式 (2) において、 R^1 がメチルシクロヘキサンジール基、 R^2 がアセチル基、 R^3 、 R^5 がメチル基、 R^4 がメチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカンジール基、 R^6 がテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカンジール基、 z が O) の合成

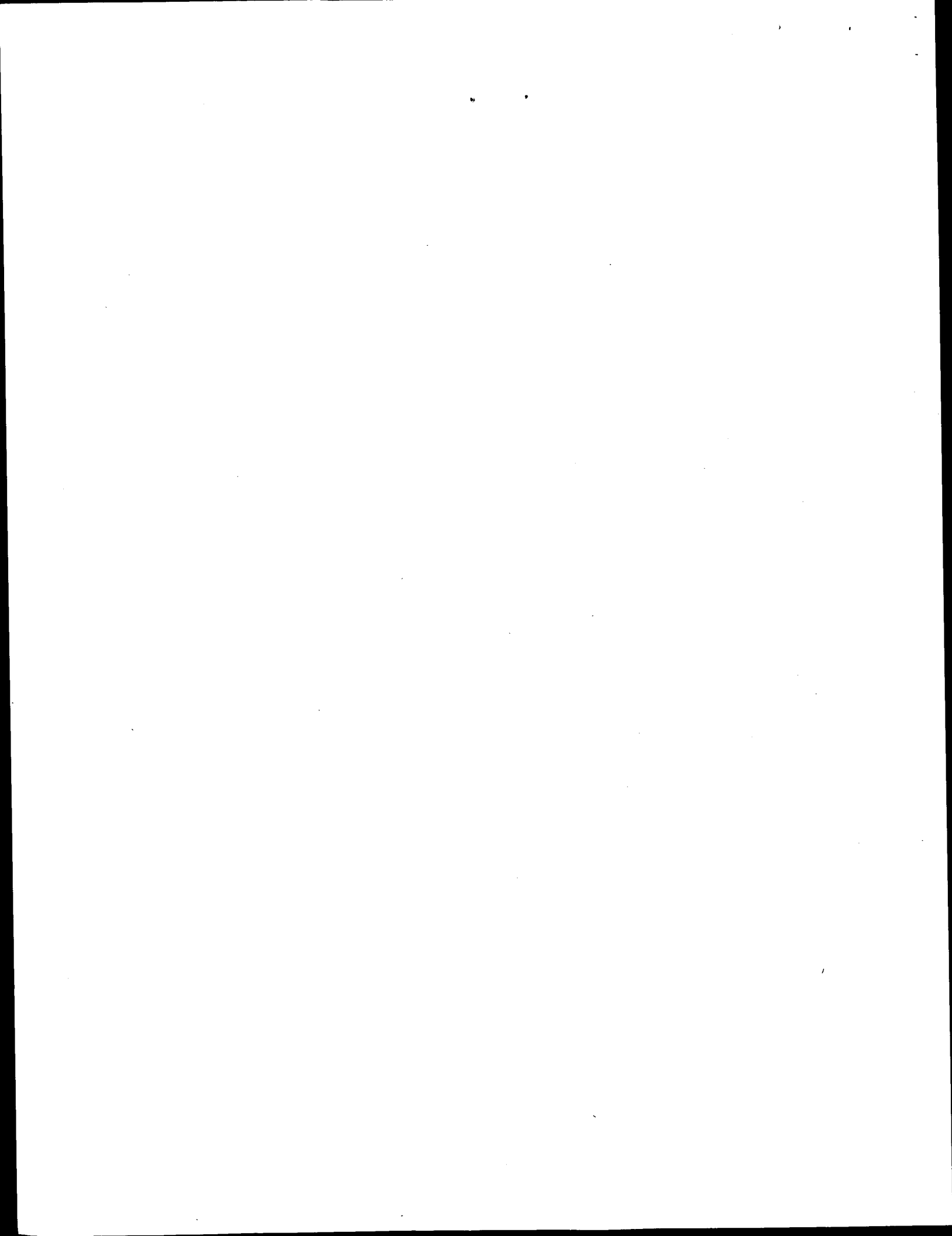
【0071】

【化 2 9】



実施例 8 と同様に、但し合成例 5 で得たビニルモノマーに代えて合成例 6 で得たビニルモノマーを用いて重合し

た。得られた重合体の共重合比は6 : 4であった ($x = 0.6$, $y = 0.4$)。

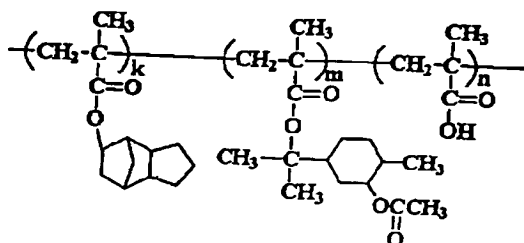


【0072】分子量：MW=22600，MW/MN=2.3（ポリスチレン換算）

（実施例10）トリシクロデシルメタクリレートと合成例10で得たビニルモノマーとメタクリル酸の共重合体（一般式（3）において、R¹がメチルシクロヘキサンジイル基、R²がアセチル基、R⁹，R¹¹，R¹²がメチル基、R¹³がトリシクロデシル基）の合成

【0073】

【化30】



塩化カルシウム管付き還流管を付けた100mlナスフラスコ中、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレート（日立化成（株）商品番号FA-513M）5g、合成例10で得たビニルモノマー3.85g、メタクリル酸0.78gを乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解し、そこにwAIBN410mg（50mmol・l⁻¹）を加え、60～65℃で攪拌する。2時間後放冷し、反応混合物をリグロイン500mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を5.2g得た（収率54%）。また、このときの共重合比は¹H-NMRの積分比から5：3：2であった（k=0.6，m=0.5，n=0.2）。

【0074】分子量：MW=23400，MW/MN=2.16（ポリスチレン換算）

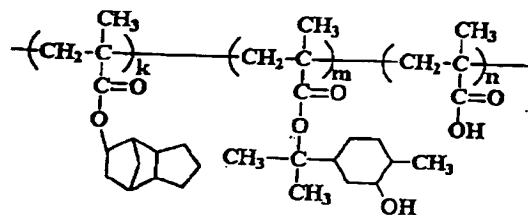
（実施例11）トリシクロデシルメタクリレートと合成

10

例14で得たビニルモノマーとメタクリル酸の共重合体（一般式（3）において、R¹がメチルシクロヘキサンジイル基、R²が水素原子、R⁹，R¹¹，R¹²がメチル基、R¹⁰がトリシクロデシル基）の合成

【0075】

【化31】



実施例10と同様に、但し合成例10で得たビニルモノマーに代えて合成例14で得たビニルモノマーを用いて重合した。得られた重合体の共重合比は5：3：2であった（k=0.6，m=0.5，n=0.2）。

【0076】分子量：MW=21600，MW/MN=2.25（ポリスチレン換算）

（実施例12）実施例1で得た樹脂2gをジエチレングリコールジメチルエーテル10gに溶解し、さらに0.2μmのテフロンフィルターを用いて濾過した。次に3インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚0.7μmの薄膜を形成した。得られた膜の2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液に対する溶解速度を測定した。その結果を表4に示す。同様にして、実施例6で得た樹脂についても測定した。なお比較例として合成例15で得た樹脂の結果も示す。

【0077】

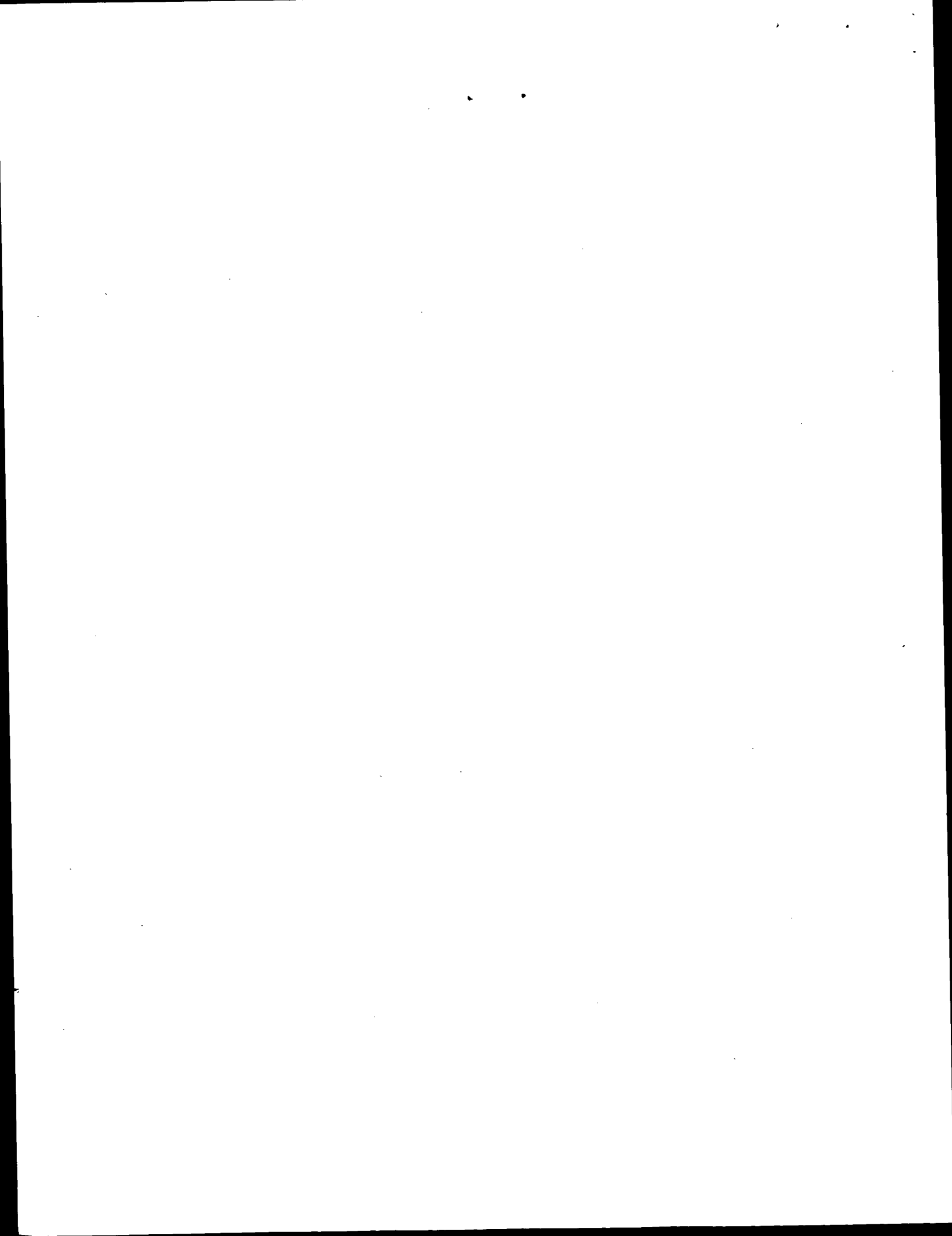
【表4】

	溶解速度（μm/sec）
実施例1	2.10×10 ⁻³
実施例6	3.68×10 ⁻³
合成例15	4.32×10 ⁻³

上記の結果から、本発明の酸分解性基を有する樹脂は、従来用いられてきたt-ブチル基を有する樹脂に比べ、酸分解性基を有するユニットの割合が同じ（y=0.4）でも溶解速度が遅く、優れた溶解阻止能を有することが示された。

（実施例13）実施例1で得た樹脂2gをジエチレングリコールジメチルエーテル10gに溶解し、さらに0.2μmのテフロンフィルターを用いて濾過した。次に3インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、90℃、

60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚0.7μmの薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製DEM451リアクティブイオンエッチング（RIE）装置を用いてCF₄ガスに対するエッチング速度を測定した（エッチング条件：Power=100W、圧力=5Pa、ガス流量=30sccm）。その結果を表5に示す。同様にして、実施例8、および実施例10で得た樹脂についてもエッチング速度を測定した。なお比較例としてノボラックレジスト（住友化学社製PFI-



15A)、KrFレジストのベース樹脂として使用されているポリ(ビニルフェノール)、および分子構造に有橋環式炭化水素基を持たない樹脂であるポリ(メチルメタクリレート)塗布膜の結果も示す。なおエッチング速

度はノボラックレジストに対して規格化した。

【0078】

【表5】

	エッチング速度(相対比)
実施例1	1.2
実施例8	1.1
実施例10	1.3
ポリ(メチルメタクリレート)	1.9
ポリ(ビニルフェノール)	1.2
ノボラックレジスト(PFI-15A)	1

上記の結果から、本発明で用いた樹脂はCF₄ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

(実施例14) 下記の組成からなるレジストを調製した。

【0079】 (a) 樹脂(実施例1) : 2g

(b) 光酸発生剤(トリフェニルスルホニウムトリフレート) : 0.02g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 10.5g

上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いて濾過し、レジストを調製した。3インチ石英基板上に上記レジストをスピコート塗布し、90℃で1分間ホットプレート上でバークし、膜厚1μmの薄膜を形成した。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した。193.4nmにおける透過率を表6に示す。同様に、実施例8、および実施例10で得た樹脂についても測定した。

【0080】

30 【表6】

	透過率(%/μm)
実施例1の樹脂を含有するレジスト	56
実施例8の樹脂を含有するレジスト	57
実施例10の樹脂を含有するレジスト	60

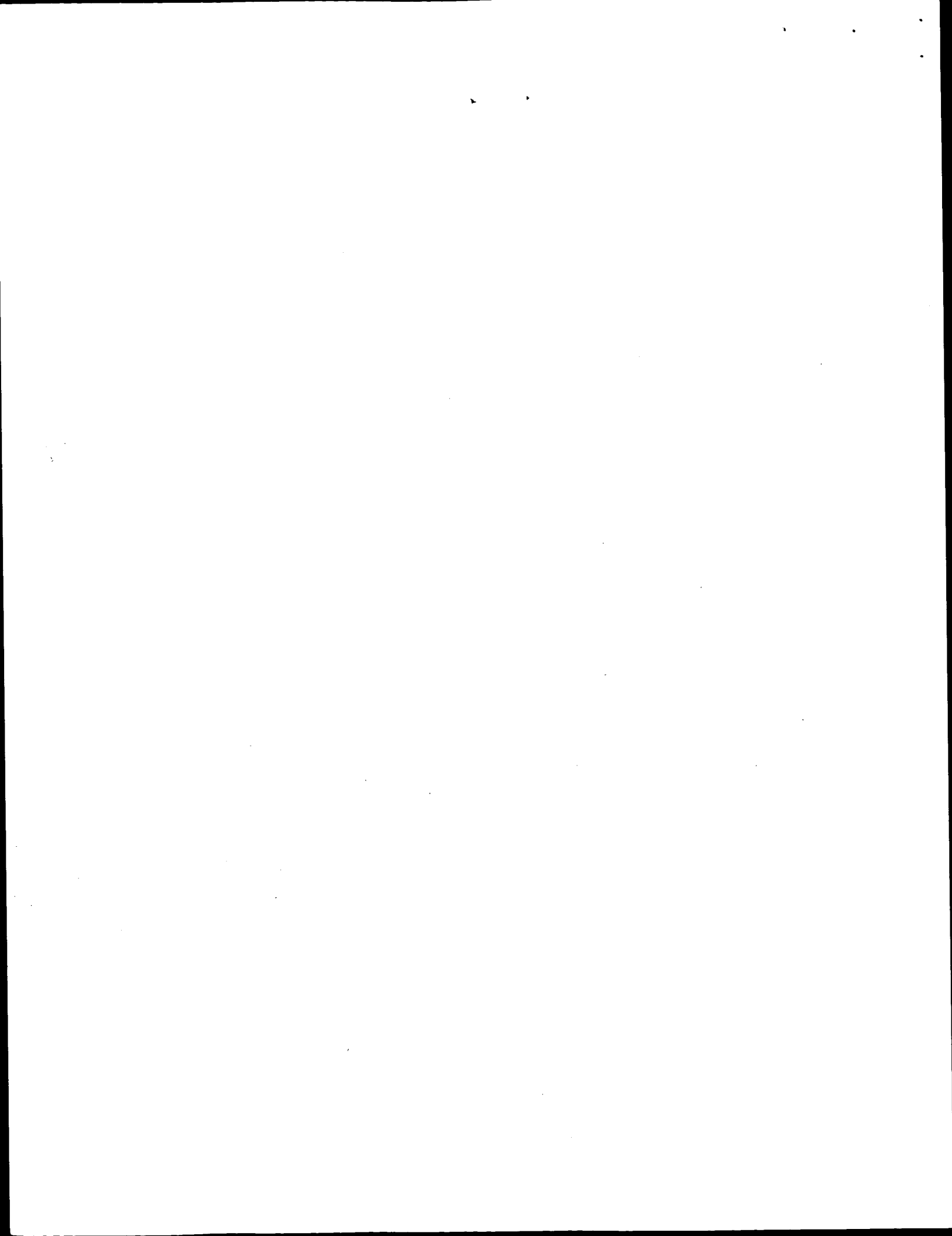
上記の結果から、本発明のフォトリソ組成物は、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

(実施例15) 実施例14で示したレジストを用い、窒素で十分パージされた密着型露光実験機中にSi基板上に0.5μm厚に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま90℃、60秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃の1.19%TMAH水溶液で60秒間浸漬法による現像を行い、続けて60

40 秒間純水リンス処理をそれぞれ行った。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。また走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所製、SE-4100)にて解像したパターンを観察したが、パターン剥がれ等の現象はみられなかった。表7に感度、および解像度の結果を示す。

【0081】

【表7】



	解像度 ($\mu\text{mL/S}$)	感度 (mJ/cm^2)
実施例1の樹脂を含有するレジスト	0.20	5
実施例8の樹脂を含有するレジスト	0.18	8
実施例10の樹脂を含有するレジスト	0.20	6

以上の結果から、本発明のフォトレジスト組成物は、優れた解像特性を有することがわかった。またパターン剥がれ等の現象がなかったことから、基板密着性にも優れたことが確認できた。

【0082】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明の酸分解性基を有する樹脂を含有する化学増

幅型フォトレジスト組成物は、220nm以下の遠紫外領域に対して高い透明性を有し、また溶解阻止能、エッチング耐性に優れ、かつ遠紫外線特にArFエキシマレーザを露光とするフォトレジストに最適である。さらに本発明のフォトレジスト組成物を用いることで半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 悦雄
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

